ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE DURCHSTRAHLUNGSUNTERSUCHUNGEN AN GEHÄRTETEN WÄLZLAGERSTÄHLEN MIT ETWA 1% KOHLENSTOFF

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Diplom-Physiker Karl Heinz Möhler

Würzburg 1966

1967

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544724_0017

ELEKTRONENMIKROSKOPISCHE DURCHSTRAHLUNGSUNTERSUCHUNGEN AN GEHÄRTETEN WÄLZLAGERSTÄHLEN MIT ETWA 1% KOHLENSTOFF

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Julius-Maximilians-Universität Würzburg

Vorgelegt von

Diplom-Physiker Karl Heinz Möhler

Würzburg 1966

Eingereicht am 15. Nov. 1966

Tag der mündlichen Prüfung 21. Dez. 1966

1. Berichterstatter Prof. Dr. Diergarten

2. Berichterstatter Prof. Dr. Briegleb

Promotion 7. Feb. 1967

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Die vorliegende Dissertationsarbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. -Ing. habil., Dr. -Ing. E. h. Hans Diergarten durchgeführt.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1	Problemstellung	3
2	Einführung und Theorie	4
	2.1 Die Martensitumwandlung	4
	2.2 Kontrastentstehung in der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie von Kristallen	12
3	Apparaturen und Arbeitsmethoden	17
	3.1 Entwicklung eines Präparationsverfahrens zur Herstellung dünner, mittels 100 kV Elektronen durchstrahlbarer Stahlfolien	17
	3.2 Präparatverschmutzung und Beschreibung einer Verbesserungsmöglichkeit	21
	3.3 Wahl einer geeigneten Elektronenquelle	24
	3.4 Beschreibung und Eichung des im Elektronenmikroskop benutzten Heizofens	24
	3.5 Eichung der elektronenmikroskopischen Vergrößerung und Beugung	28
	3.6 Auswahl des photographischen Plattenmaterials	32
4	Versuchsführung, Ergebnisse und Diskussion	34
	4.1 Elektronenmikroskopische Indentifizierung der einzelnen Gefügebestandteile des gehärteten, nicht angelassenen Wälzlagerstahles in der dünnen Folie	35
	4.11 Die stereographische Projektion und Bestimmung von Orientierungszusammenhängen	39
	4.12 Der Martensit und seine Feinstrukturen	43
	4.13 Der Restaustenit und seine Feinstruktur	59
	4.2 Anlaßversuche an kompakten Proben gehärteten Wälzlagerstahles	63

Seite

4.21 Identifizierung der einzelnen Ausscheidungsteilchen und ihre kristallographischen Eigenschaften 65

Erste Anlaßstufe 65

Erste und dritte Anlaßstufe bei einer Anlaßtemperatur von 170°C 72

4.3 Anlaßversuche im Elektronenmikroskop mit Hilfe einer Objektheizeinrichtung 86

4.4 Diskussion der Ergebnisse 95

4.41 Der gehärtete, nicht angelassene Wälzlagerstahl 95

4.42 Ein Mechanismus zur Deutung der Kohlenstoffausscheidung aus dem Martensit beim Anlassen des kompakten Materials und der dünnen Folie 98

5 Zusammenfassung 100

6 Literaturverzeichnis 105

- . - . - . -

1 PROBLEMSTELLUNG

Das Gefüge niedrig legierter, gehärteter, nicht angelassener Wälzlagerstähle besteht aus nicht aufgelösten, kugeligen Karbiden (Zementit), Martensit und unterschiedlichen Anteilen von Restaustenit. Die meisten Eigenschaften der Metalle scheinen durch ihre submikroskopische Struktur beeinflußt zu werden.

Es war deshalb das Ziel dieser Arbeit,

1. die submikroskopischen Feinstrukturen und ihre kristallographischen Zusammenhänge mit der Grundmatrix an unterschiedlich gehärteten, nicht angelassenen Wälzlagerstählen zu untersuchen. Hierzu sollte hauptsächlich der in der Technik sehr gebräuchliche Wälzlagerstahl 100Cr6 benutzt werden.

2. die beim Anlassen unterhalb $220^{\circ}C$ in kompakten Proben auftretenden Ausscheidungsteilchen, ihre Art und ihren Einfluß auf die umgebende Grundmatrix sowie ihre kristallographischen Zusammenhänge mit dem Matrixgitter zu untersuchen.

3. durch Anlassen von nur einige 100 Å dicke Folien unterhalb $350^{\circ}C$ zu untersuchen, ob die im kompakten Material ablaufenden Ausscheidungsvorgänge durch die das wachsende Teilchen allseitig umgebende Grundmasse modifiziert werden.

- . - . - . -

2 EINFÜHRUNG UND THEORIE

2.1 Die Martensitumwandlung

Wälzlagerstähle stellen eine besondere Gruppe der Werkzeugstähle dar. Wegen der geforderten Dauer-, Wechselfestigkeits- und Verschleißeigenschaften werden vorwiegend besonders rein erschmolzene Chromstähle mit 0,4 bis 1,65% Cr und etwa 1% C verwendet (1). Sie werden gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 780 und 900°C in Wasser, Öl oder im Warmbad gehärtet und anschließend bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C angelassen. Der Mangangehalt beträgt im allgemeinen 0,25 bis 0,40%, der Siliziumgehalt 0,15 bis 0,35%. Gehärtete Stähle sind kein homogener Werkstoff, sondern enthalten Schwachstellen, wie sie z. B. durch Einschlüsse entstehen (2).

Eisen tritt in zwei Modifikationen auf. Bei tiefen Temperaturen hat es ein kubisch raumzentriertes Gitter (α-Eisen) und ist ferromagnetisch. Der Ferromagnetismus verschwindet oberhalb des Curie-Punktes (768°C). Bei etwa 910°C geht das unmagnetische α-Eisen in das kubisch flächenzentrierte Gitter (γ-Eisen) über. Sowohl α-Eisen (Ferrit) als auch γ-Eisen (Austenit) können mit mehreren Elementen feste Lösungen bilden. Zur Bildung von Substitutionsmischkristallen dürfen die Abweichungen der Atomdurchmesser der Legierungselemente höchstens ±15% betragen. Das entspricht bei einem mittleren Atomdurchmesser für α- und γ-Eisen von 2,5 Å einer Abweichung von ±0,38 Å. Kohlenstoff besitzt bei einem Atomdurchmesser von 1,42 Å einen ungünstigen geometrischen Faktor. Der Bereich fester Lösung ist bei γ-Eisen sehr ausgedehnt, dagegen bei α-Eisen sehr klein. Kohlenstoff geht wegen seines kleinen Atomdurchmessers auf Zwischengitterplätzen in Lösung. Diese Zwischengitterplätze sind beim kubisch flächenzentrierten Gitter größer als beim kubisch raumzentrierten Gitter (3).

Bei Abkühlung von Stählen aus dem Austenitbereich sind drei Stufen zu unterscheiden: Perlitstufe, Zwischenstufe und Martensitstufe. Bei der Härtung von Wälzlagerstählen ist eine rasche Abkühlung nötig, um die Martensitstufe zu erhalten. Der dabei durchlaufene besondere Umwandlungsvorgang tritt auch bei anderen Legierungen als Stählen auf, ohne einen Anstieg der Härte

zu ergeben. Selbst in Stählen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt ist der Martensit nicht besonders hart. Man bezeichnet also als Martensit die Produkte einer bestimmten Umwandlung im festen Zustand, unabhängig von der Legierungszusammensetzung, ihrer Struktur und ihren Eigenschaften. Diese Martensitumwandlung soll nun im folgenden beschrieben werden.

Die Martensitumwandlung ist ein diffusionsloser Vorgang und erfolgt durch Umklappen großer Teile der Mutterkristalle. Der Martensit besitzt daher die gleiche Zusammensetzung wie der Austenit. Der Umwandlungsvorgang läuft innerhalb sehr kurzer Zeit ab. Die ausgeschiedenen Martensitplatten wachsen nicht während der Abkühlung, sondern es bilden sich neue Martensitplatten. Die Temperatur, unterhalb der die Martensitbildung beginnt, bezeichnet man als M_S-Punkt. Sie nimmt mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt des Austenits zu niedrigeren Temperaturen hin ab und liegt für Wälzlagerstähle bei ungefähr 200°C. Der Martensit hat ein tetragonal verzerrtes kubisch raumzentriertes Gitter. Diese Verzerrung wird durch die auf den Zwischengitterplätzen infolge der raschen Abkühlung eingefrorenen Kohlenstoffatome erklärt. Sie besetzen die Oktaederlücken, die in der Mitte der Kanten c und im Mittelpunkt der Flächen a-a der tetragonalen Gitterzelle liegen, und nicht die größeren tetraedrischen Leerstellen. Im folgenden soll nun versucht werden die Martensitumwandlung mit Hilfe eines kristallographischen Modelles zu erklären.

Das hier dargestellte Modell basiert im wesentlichen auf Arbeiten von BOWLES und MACKENZIE (4) und PITSCH (5). Sämtliche modernen Theorien beruhen auf der Annahme, daß zwischen Martensit und Austenit eine Grenzfläche existiert, bei deren Durchschreiten die Atome nur Verrückungen von einem Bruchteil der interatomaren Abstände erfahren. Diese Ebene besitzt die geringste Grenzflächenenergie und wird Habitusebene genannt. Zudem sollen die durch die Gestaltsänderung der Martensitplatten auf Grund des spezifisch größeren Volumens des Martensits verursachten Gitterverspannungen möglichst klein sein.

Ein Teil der Umwandlung wird also durch eine reine Gitterverzerrung zu

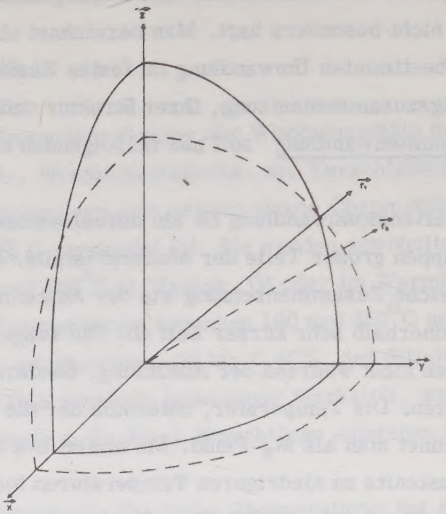

Bild 1: Die austenitische Einheitskugel (gestrichelt gezeichnet) geht durch eine reine Gitterverzerrung in ein Ellipsoid (durchgehend gezeichnet) über

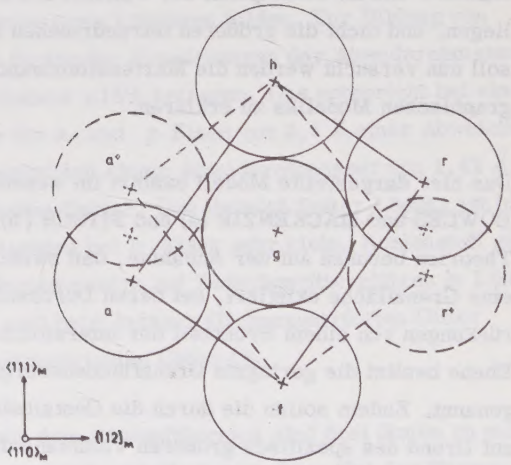

Bild 2: Die Atomanordnung in der $(1\bar{1}0)_M$-Ebene des Martensits mit den beiden möglichen Zwillingslagen. $[11\bar{1}]_M$-Scherrichtung (durchgehende Linien) und $[\bar{1}11]_M$-Richtung (gestrichelte Linien)

beschreiben sein. In Bild 1 soll das gestrichelte Achtel einer Einheitskugel aus einem Austenitgitter bestehen. Durch eine reine Gitterverzerrung geht die Einheitskugel in das durchgezogen gezeichnete dreiachsige Ellipsoid über. Die Achsen des kartesischen Koordinatensystems $\vec{x},\vec{y},\vec{z}$ sollen parallel zu den Hauptverzerrungsrichtungen sein. Die Verzerrungen betragen in diesen Richtungen ε_x, ε_y und ε_z, wobei gelten soll: $\varepsilon_x<\varepsilon_y<\varepsilon_z$. Die unverzerrten Richtungen liegen auf dem als Schnittfigur zwischen Kugel und Ellipsoid auftretenden Doppelkegel. Eine dieser Richtungen ist durch den Vektor $\vec{r}_1$ in y-z-Ebene gekennzeichnet. Er hat durch die reine Gitterverzerrung keine Längenänderung erfahren, ist aber aus seiner ursprünglichen Lage $\vec{r}_o$ in die neue Lage $\vec{r}_1$ gedreht worden. Vektoren, die in der $(\vec{r}_1\vec{x})$-Ebene liegen, wurden also höchstens um ε_x verzerrt und aus ihrer ursprünglichen Lage in der $(\vec{r}_o\vec{x})$-Ebene in die $(\vec{r}_1\vec{x})$-Ebene gedreht. Sie ändern auch im Mittel ihre Lage nicht mehr, wenn man zu dieser Verzerrung eine halbe Zwillingsscherung annimmt, die abwechselnd und in gleich breiten Zonen in entgegengesetzter Richtung stattfindet. Ein beliebiger Vektor $\vec{r}$ in der $(\vec{r}_1\vec{x})$-Ebene wird hierdurch in eine Kette kleinerer Vektoren aufgespalten. Diese Zwillingsscherung benötigt keinen zusätzlichen Energieaufwand (Bild 2). Dadurch ändert sich die Gestalt des sich umwandelnden Kristalls nicht merklich. Sie bedeutet jedoch im Gegensatz zu der homogen im ganzen Kristall verlaufenden reinen Gitterverzerrung einen inhomogenen Vorgang. Diese Zwillingsbildung mit einer $\{112\}_M$-Zwillingsebenennormalen und einer $\langle 111\rangle_M$-Scherrichtung wurde in kubisch raumzentrierten Kristallen am häufigsten beobachtet.

Es soll nun ein Austenitplättchen mit einer Achse parallel zur $\vec{x}$-Achse aus der Grundmasse herausgeschnitten werden. An diesem freien Plättchen soll die Umwandlung der reinen Gitterverzerrung + halben Zwillingsscherung ablaufen. Wird das dadurch entstandene Martensitplättchen anschließend in das Loch wieder eingesetzt, so ist das nur mit einem großen Energieaufwand möglich. Die Anpassung ist jedoch wesentlich besser, wenn zusätzlich noch eine starre Rotation um die $\vec{x}$-Achse durchgeführt wird, die die $(\vec{r}_1\vec{x})$-Ebene in die $(\vec{r}_o\vec{x})$-Ebene überführt. Dadurch entsteht mit der $(\vec{r}_o\vec{x})$-Ebene eine durch die Umwandlung nahezu unbeeinflußte Ebene. Zudem werden hierdurch die Kristallgitter möglichst wenig verzerrt, was mit den

eingangs von der Umwandlung geforderten Eigenschaften übereinstimmt.

Im folgenden soll nun der mathematische Zusammenhang abgeleitet werden, um bei Kenntnis der Gitterkonstanten der Ausgangs- und Endphase den Verlauf der Umwandlung zu berechnen. Bild 3 zeigt das kubisch flächenzentrierte Gitter des Austenits aus tetragonal raumzentrierten Bainzellen aufgebaut.

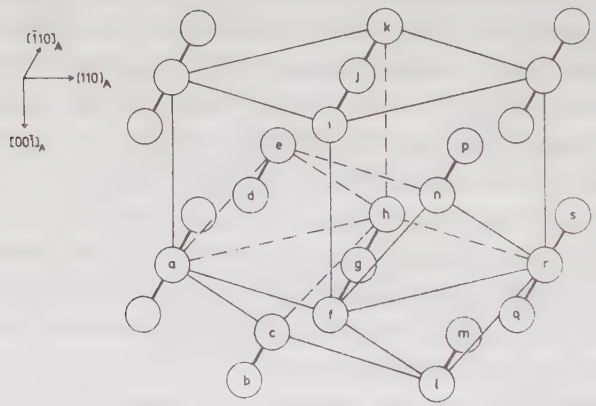

Bild 3: Darstellung einer kubisch flächenzentrierten Gitterzelle des Austenits, die auch aus tetragonal raumzentrierten Bainzellen aufgebaut werden kann

Hieraus ergibt sich für die Austenit-Martensit-Umwandlung folgender Orientierungszusammenhang:

$$\begin{aligned} [1\bar{1}0]_A &\parallel [\bar{1}\bar{1}1]_M \\ (110)_A &\parallel (112)_M \\ [001]_A &\parallel [\bar{1}10]_M \end{aligned} \qquad [2.1]$$

Es soll nun die $[1\bar{1}0]_A$-Richtung die $\vec{x}$-Achse, die $(110)_A$-Netzebenennormale die $\vec{y}$-Achse und die $[001]_A$-Richtung die $\vec{z}$-Achse in Bild 1 darstellen. Es ergeben sich also für die drei Hauptverzerrungen folgende Formeln:

$$\varepsilon_x = \frac{\sqrt{(2a^2 + c^2)}}{a_o \sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2 + \gamma^2}}{\lambda\sqrt{2}} \qquad [2.2]$$

$$\varepsilon_y = \frac{2\sqrt{2}/a_o}{\sqrt{2/a^2 + 4/c^2}} = \frac{2\gamma}{\lambda\sqrt{(2+\gamma^2)}} \qquad [2.3]$$

$$\varepsilon_z = \frac{a\sqrt{2}}{a_o} = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \qquad [2.4]$$

mit:

a,c = Gitterkonstanten des Martensits

a_o = Gitterkonstante des Austenits

und den Abkürzungen:

$c/a = \gamma$ und $a_o/a = \lambda$

In der Matrizenschreibweise läßt sich die reine Gitterverzerrung durch

$$G = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} \qquad [2.5]$$

beschreiben und die starre Rotation durch

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & \sin\varphi \\ 0 & -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix} \qquad [2.6]$$

wobei der Rotationswinkel φ den Winkel zwischen $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_o$ bedeutet. In Komponenten geschrieben ergibt sich für die Einheitsvektoren $\vec{r}_1=(0;y_1;z_1)$ und $\vec{r}_o=(0;y_o;z_o)$. Zur zahlenmäßigen Berechnung seien die Komponenten der Einheitsvektoren $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_o$ und der Drehwinkel φ in Abhängigkeit der Gitterkonstanten a,c und a_o angegeben. Aus Bild 1 ergibt sich:

$$y_1 = \varepsilon_y \sqrt{\frac{\varepsilon_z^2 - 1}{\varepsilon_z^2 - \varepsilon_y^2}} \quad \text{und} \quad z_1 = \varepsilon_z \sqrt{\frac{1 - \varepsilon_y^2}{\varepsilon_z^2 - \varepsilon_y^2}} \qquad [2.7]$$

$$y_o = \frac{y_1}{\varepsilon_y} \quad \text{und} \quad z_o = \frac{z_1}{\varepsilon_z} \qquad [2.8]$$

Für φ gilt in Abhängigkeit von $\vec{r}_o$ und $\vec{r}_1$:

$$\cos\varphi = y_1 y_o + z_1 z_o$$
$$\sin\varphi = z_1 y_o - y_1 z_o \qquad [2.9]$$

Durch Einsetzen der Gleichungen [2.2], [2.3] und [2.4] in die Gleichungen [2.7], [2.8] und [2.9] sind alle Größen in Abhängigkeit der Gitterkonstanten erklärt.

Der homogene Teilvorgang der Umwandlung wird also durch die Matrix

$$H = R\ G$$

beschrieben. Diese Matrizengleichung läßt sich folgendermaßen aufspalten.

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_x & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y/\varepsilon_x \cos\varphi & \varepsilon_z/\varepsilon_x \sin\varphi \\ 0 & -\varepsilon_y/\varepsilon_x \sin\varphi & \varepsilon_z/\varepsilon_x \cos\varphi \end{pmatrix} \qquad [2.10]$$

Hierfür sei folgende Symbolschreibweise eingeführt:

$$H = G'\ H'$$

Es wurde also noch eine allseitig gleichmäßige Gitterverzerrung abgetrennt. Das erscheint physikalisch sinnvoll, wenn man bedenkt, daß zur Auswertung der Martensitumwandlung immer die röntgenographisch gemessenen Gitterkonstanten benutzt werden. Sie werden durch die Atomabstände und diese wieder durch die Bindungskräfte im Innern des Kristallgitters bestimmt. Die Umwandlung läuft jedoch im Gebiet der Phasengrenzfläche ab. Es ist nun möglich, daß die Bindungskräfte hier einander angeglichen sind und nicht mit denjenigen im Innern des Kristalls übereinstimmen. Eine derartige Angleichung würde die Aufspaltung der Umwandlung in zwei Vorgänge rechtfertigen. Die eigentliche Umwandlung führt die beiden Kristalle in der Phasengrenzfläche in einander über und eine allseitig gleichmäßige Gitterverzerrung stellt die stabilen Atomabstände in beiden Gittern ein. Dabei kann diese Verzerrung in einem oder in beiden Gittern stattfinden.

Im folgenden wird nur der zweite Teil der Umwandlung betrachtet, weil er die eigentliche Umwandlung beschreibt. Nach Einsetzen von Gleichung [2.9] in Gleichung [2.10] ergibt sich:

$$H' = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + (\varepsilon_z/\varepsilon_x - \varepsilon_y/\varepsilon_y) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -z_1 z_o & z_1 y_o \\ 0 & -y_1 z_o & y_1 y_o \end{pmatrix} \qquad [2.11]$$

Ein beliebiger Ortsvektor $\vec{r}=(x,y,z)$ erfährt durch diese Umwandlung folgende Veränderung:

$$H'\vec{r} - \vec{r} = (\varepsilon_z/\varepsilon_x - \varepsilon_y/\varepsilon_x) \begin{pmatrix} 0 \\ z_1(y_o z - z_o y) \\ y_1(y_o z - z_o y) \end{pmatrix} =$$

$$(\varepsilon_z/\varepsilon_x - \varepsilon_y/\varepsilon_x)\ (\vec{h}\,\vec{r})\ \vec{d} \qquad [2.12]$$

Hierbei bedeutet $\vec{h}=(0;-z_o;y_o)$ den Normalenvektor der nahezu unveränderlichen Ebene $(\vec{x}\vec{r}_o)$ (Habitusebene). Der Vektor $\vec{d}=(0;z_1;y_1)$ gibt die Richtung an, in der die Atomverrückungen der homogenen Verformung ablaufen.

Die in dieser Arbeit zu untersuchenden Stähle sollen einen Kohlenstoffgehalt von ungefähr 1% besitzen. Danach ergeben sich die Gitterkonstanten des Martensits zu $a=2,85_5$ Å und $c=2,98$ Å und die Gitterkonstante des Austenits zu $a_o=3,59_3$ Å. Zur Erzeugung einer nahezu unverzerrten Habitusebene, d. h. der Überführung des Vektors $\vec{r}_1$ in den Vektor $\vec{r}_o$, muß eine starre Rotation des Martensitgitters um $5,4^o$ mit der $[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Richtung als Drehachse durchgeführt werden. Dadurch geht $\vec{r}_1$ bis auf eine Abweichung von $+2,1^o$ in die Richtung der $(011)_M$-Ebenennormalen über. Der Vektor $\vec{r}_o$ trifft bis auf eine Abweichung von $-2,5^o$ mit der $(111)_A$-Ebenennormalen zusammen. Das positive Vorzeichen bezeichnet Abweichungen in Richtung der Rotation, das negative in entgegengesetzter Richtung. Das bedeutet für die Umwandlung innerhalb der Meßgenauigkeit folgenden Orientierungszusammenhang.

$$\begin{aligned} [\bar{1}10]_A &\parallel [11\bar{1}]_M \\ (11\bar{1})_A &\parallel (101)_M \end{aligned} \qquad [2.13]$$

Dieser Zusammenhang wurde bei röntgenographischen Messungen von KURDJUMOW und SACHS (6) an einer kompakten Eisen-Kohlenstoff-Legierung mit 1,4% C gemessen. Die vorausgesagte Habitusebenennormale stimmt bis auf eine Abweichung von $+3,3^o$ mit einem experimentell gefundenen $\{225\}_A$-Habitus überein, der nur näherungsweise gemessen wurde. Deshalb ist auch hier die Übereinstimmung als befriedigend anzusehen. Der Vektor $\vec{d}$ stimmt bis auf eine Abweichung von $-2,2^o$ mit der $[112]_A$-Richtung überein. Die Atomverrückungen finden also in der Gleitrichtung des Austenitgitters statt.

2.2 Kontrastentstehung in der Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopie von Kristallen

Die Möglichkeit, Dünnschliffe metallographischer Proben in Durchstrahlung im Elektronenmikroskop zu untersuchen, erlaubt Einzelheiten über die Kristallstruktur und Kristallbaufehler zu bestimmen. Dadurch kann der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften eines Metalls und dem Zustand seiner Kristallgitter erforscht werden.
Das im Durchstrahlungs-Elektronenmikroskop entstehende Bild kann als eine vergrößerte Abbildung der Intensitätsverteilung der Elektronen betrachtet werden, die die bildseitige Oberfläche des Kristalls verlassen. Die Absorption innerhalb der Folie soll bei diesen Betrachtungen vernachlässigt werden. Zur Deutung der Kontraste auf Durchstrahlungsaufnahmen von Stahlfolien soll die dynamische Theorie der Elektronenstreuung in ihren Grundzügen angegeben werden (7) (8).

Hierzu ist es nötig, die Wellenvektoren und Wellenfunktionen für ein Elektron zu finden, das sich in einem periodischen Potential innerhalb eines Kristalls bewegt. Eine geeignete Beschreibung stellt die zeitunabhängige, nicht relativistische Schrödingergleichung dar. Sie kann in kartesischen Koordinaten folgendermaßen geschrieben werden:

$$\nabla^2\psi + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(x,y,z)\right]\psi = 0 \qquad [2.14]$$

mit

ψ = Wellenfunktion
E = Gesamtenergie des Elektrons
$V(x,y,z)$ = Kristallpotential
h = Planck'sche Konstante
m = Ruhemasse des Elektrons

$\psi\psi^* d\Omega$ wird als die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Volumenelement $d\Omega$ gedeutet. $\psi\psi^*$ entspricht also der experimentell beobachteten Elektronenintensität. Wenn also eine Lösung der Schrödingergleichung bekannt ist, so kann auch die Elektronenintensität angegeben werden. ψ^* bedeutet die zu ψ konjugiert komplexe Funktion.

Ein Vektor zu einem beliebigen Punkt der Elementarzelle eines unendlich ausgedehnten, perfekten Kristalls ist gegeben durch

$$\vec{r} = \xi_1\vec{a}_1 + \xi_2\vec{a}_2 + \xi_3\vec{a}_3 \qquad [2.15]$$

mit

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ = Basisachsenvektoren

$0 \leq \xi_1, \xi_2, \xi_3 \leq 1$

Für einen Vektor im reziprogen Gitter gilt:

$$\vec{g} = g_1\vec{b}_1 + g_2\vec{b}_2 + g_3\vec{b}_3 \qquad [2.16]$$

mit

$$(\vec{a}_i\vec{b}_j) = \delta_{ij}$$

g_1, g_2, g_3 = ganze Zahlen

In einem solchen Kristall wird die Potentialverteilung als dreidimensionale Fourier-Reihe angesetzt,

$$V(x,y,z) = -(V_o + \sum_g v_g e^{2\pi i(\vec{g}\vec{r})}) \qquad [2.17]$$

wobei $\sum_g$ die Summierung über die drei Indizes g_1, g_2, g_3 außer $g_1=g_2=g_3=0$ bedeutet. V_o ist der Wert von $V(x,y,z)$ für $g_1=g_2=g_3=0$ und wird mittleres Kristallpotential genannt. v_g ist der Fourierkoeffizient des Potentials. Weil $V(x,y,z)$ periodisch ist, muß auch $\psi\psi^*$ periodisch sein. Zur Lösung der Gleichung [2.14] soll nun folgender Ansatz gemacht werden:

$$\psi_k = e^{i(\vec{k}\vec{r})}\mu_k(r) \qquad [2.18]$$

mit

$\vec{k}$ = Wellenvektor

$\vec{r}$ = Ortsvektor

Dieser Ansatz stellt eine amplitudenmodulierte ebene Welle dar. Wegen der Periodizität von $\mu_k(r)\mu_k^*(r)$ kann $\mu_k(r)$ folgendermaßen geschrieben werden,

$$\mu_k(r) = \sum_m C_{km} e^{2\pi i(\vec{m}\vec{r})} \qquad [2.19]$$

wobei $\vec{m}$ einen reziproken Gittervektor bedeutet. Durch Einsetzen der Gleichungen [2.17], [2.18] und [2.19] in Gleichung [2.14] und Ausnützen der Orthogonalitätseigenschaft der Expotentialfunktion ergibt sich:

$$(|\vec{k} + 2\pi\vec{s}|^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_o))\, C_{ks} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_g v_g C_{k\lambda} \qquad [2.20]$$

$\vec{s}$ ist ein Vektor im reziproken Gitter und $\lambda = s-g$. Diese Gleichung muß für alle in Betracht kommenden $\vec{s}$ angeschrieben werden. Sie läßt sich auch folgendermaßen schreiben:

$$\beta_j C_{kj} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{m=j}^{\overline{m}} V_{j-m} C_{km} \qquad [2.21]$$

mit

$$\beta_j = \left|\vec{k} + 2\pi\vec{j}\right|^2 - \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_o)$$

Für die vier Amplitudenkoeffizienten C_{ko}, C_{kg}, C_{ks} und $C_{k\lambda}$ ergibt sich das Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}\beta_o & -V_g^* & -V_s^* & -V_\lambda^* \\ -V_g & \frac{\hbar^2}{2m}\beta_g & -V_\lambda^* & -V_{\lambda-g}^* \\ -V_s & -V_\lambda & \frac{\hbar^2}{2m}\beta_s & -V_g \\ -V_\lambda & -V_{\lambda-g} & -V_g^* & \frac{\hbar^2}{2m}\beta_\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{ko} \\ C_{kg} \\ C_{ks} \\ C_{k\lambda} \end{pmatrix} = 0 \qquad [2.22]$$

Für die weitere Rechnung soll der Fall zweier starker Amplituden betrachtet werden. Dabei ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} \frac{\hbar^2}{2m}\beta_o & -V_g^* \\ -V_g & \frac{\hbar^2}{2m}\beta_g \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{ko} \\ C_{kg} \end{pmatrix} = 0 \qquad [2.23]$$

Die Säkulargleichung liefert folgende Lösung:

$$E = -V_o + \frac{\hbar^2}{4m}\left(|\vec{k}|^2 + |\vec{k}_g|^2\right) \pm \sqrt{|V_g|^2 + \frac{\pi^2\hbar^4}{m^2}\left[(\vec{k}\vec{g}) + \pi|\vec{g}|^2\right]^2} \qquad [2.24]$$

mit

$$\vec{k}_g = \vec{k} + 2\pi\vec{g}$$

Dadurch gilt:

$$|\vec{k}_g|^2 - |\vec{k}|^2 = 4\pi\left[(\vec{k}\vec{g}) + \pi|\vec{g}|^2\right] \qquad [2.25]$$

Für $|\vec{k}|^2 = |\vec{k}_g|^2$ geht Gleichung [2.24] in folgende Form über:

$$E = -V_o + \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2 \pm |v_g| = E_o \pm |v_g| \qquad [2.26]$$

mit

$$E_o = -V_o + \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$$

Das System ist an dieser Stelle entartet und die Behandlung des Streuphänomens läuft auf die Anwendung der Störungsrechnung auf ein entartetes System hinaus. Für die weiteren Betrachtungen erweist sich der an dieser Stelle auftretende Energiesprung $\Delta E = 2|v_g|$ als sehr wichtig.

Eine Lösung der Schrödingergleichung ist also von der Form:

$$\varphi_k = C_{ko} e^{i(\vec{k}\vec{r})} + C_{kg} e^{i(\vec{k}_g\vec{r})} \qquad [2.27]$$

Wegen der konstanten Energie E des Elektronenstrahls und der Vernachlässigung inelastischer Streuung sind für $\vec{k}$ nur solche Werte möglich, die mit Gleichung [2.24] verträglich sind. Diese Vektoren seien $\vec{k}$ und $\vec{k}'$. Die dazugehörigen Amplitudenkoeffizienten lauten C_{ko} und C_{kg} bzw. $C_{k'o}$ und $C_{k'g}$, wobei aus Gleichung [2.23] abzulesen ist:

$$C_{k'g} = \alpha_{g'} C_{k'o} \quad \text{mit} \quad \alpha_{g'} = \frac{2m}{\hbar^2} \, v_g / \beta_{g'} \qquad [2.28]$$

Die hieraus sich ergebenden normierten Lösungsfunktionen haben folgende Gestalt:

$$\varphi_k = \frac{1}{C_{ko}\sqrt{(1+\alpha_g^2)V}} \left(e^{i(\vec{k}\vec{r})} + \alpha_g e^{i(\vec{k}_g\vec{r})}\right)$$

$$\varphi_{k'} = \frac{1}{C_{k'o}\sqrt{(1+\alpha_{g'}^2)V}} \left(e^{i(\vec{k}'\vec{r})} + \alpha_{g'} e^{i(\vec{k}_{g'}\vec{r})}\right) \qquad [2.29]$$

Die Gesamtwellenfunktion des Kristalls kann als Linearkombination dieser beiden Funktionen beschrieben werden,

$$\psi = a\varphi_k + b\varphi_{k'} \qquad [2.30]$$

wobei a und b durch die Randwerte bestimmt werden. Die Randbedingungen besagen, daß die Tangentialkomponenten aller Wellenvektoren des Kristalls und Vakuums an der Kristalloberfläche gleich sind oder sich nur um die Größe der Tangentialkomponente des reziproken Gittervektors unterscheiden.

Die Bedingung an der Stelle des Energiesprunges bedeutet die Laue-Bedingung im reziproken Gitter und Gleichung [2.25] ist hierfür gleichbedeutend mit der Bragg'schen Gleichung.

Die Annahme von nur zwei starken Amplituden ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Ewald'sche Kugelkonstruktion nur einen einzigen reziproken Gitterpunkt durchsetzt. Man zeichnet dazu um den Ursprung des reziproken Gitters eine Kugel mit dem Radius $\left|\frac{\vec{k}}{2\pi}\right|$. Von der Größe und Richtung des Wellenvektors der einfallenden Welle wird es abhängen, ob die Kugel einen oder mehrere reziproke Gitterpunkte durchsetzt. Falls sie mehrere Punkte durchsetzt, müssen in der Rechnung zwei oder mehrere gebeugte Wellen berücksichtigt werden. Das führt zu schwieriger zu lösenden Säkulargleichungen. Bemerkenswert ist, daß selbst für verschwindenden Fourierkoeffizienten v_λ ein nicht verschwindender Amplitudenkoeffizient $C_{k\lambda}$ auftritt. Diese Amplitude führt zu einer auf Grund des klassischen Strukturfaktors verbotenen Reflexion. Deshalb ist die wesentliche Größe, die die Existenz einer gebeugten Welle bestimmt, der Energiesprung ΔE. Dadurch wird die relative Intensität aller Reflexionen modifiziert.

Mit Hilfe der hier beschriebenen Theorie lassen sich nun die beobachteten Kontrastverhältnisse an Folienkrümmungen, Korngrenzen, Kristallbaufehlern und sonstigen submikroskopischen Feinstrukturen des Kristalls erklären.

- . - . - . -

3 APPARATUREN UND ARBEITSMETHODEN

3.1 Entwicklung eines Präparationsverfahrens zur Herstellung dünner, mittels 100 kV Elektronen durchstrahlbarer Stahlfolien

Das Siemens Elmiskop I ist ein Transmissions-Elektronenmikroskop und die maximal wählbare Beschleunigungsspannung beträgt 100 kV. Es bedarf deshalb zur Lösung elektronenmikroskopischer Fragestellung einer geeigneten Präparationsmethode, weil nur sehr dünne Schichten von diesen Elektronen durchdrungen werden können. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Problemen sind die gebräuchlichen Methoden wie Lack- und Extraktionsabdruck ungeeignet. Es mußte eine Methode gefunden werden, um dünne von 100 kV Elektronen durchstrahlbare Stahlfolien herzustellen. Ihre Dicke darf nach LENZ (9) für Eisen nur einige 100 Å betragen. Dabei sollten die Strukturen des kompakten Materials während des Abdünnens nicht verändert oder zerstört werden. Zur Herstellung solcher Präparate erscheint die Methode des elektrolytischen Polierens am besten geeignet.

Um sie vernünftig anwenden zu können, müssen die kompakten Stahlproben (2-5 mm Dicke) auf eine Dicke von ungefähr 0,1 mm abgedünnt werden. Um die bis in eine Tiefe von ungefähr 0,05 mm reichenden Schleifspannungen zu vermeiden (10), die sich im elektronenmikroskopischen Bild als zusätzliche Kristallfehler zeigen, wurden die kompakten Proben auf ungefähr 0,1 mm chemisch abgeätzt. Die Ätzlösung wurde hierzu auf 60°C erwärmt und hatte folgende Zusammensetzung: 500 ml konz. Salpetersäure, 500 ml konz. Essigsäure und 250 ml Wasser.

Unter elektrolytischem Polieren ist die gleichmäßige anodische Abtragung eines Metalls während eines elektrolytischen Vorganges unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zu verstehen. Die wichtigsten den Poliervorgang beeinflussenden Faktoren sind: Zusammensetzung und Temperatur des Elektrolyten, anodische Stromdichte, Klemmenspannung, Bewegung des Elektrolyten, Polierzeit, Oberflächenbeschaffenheit der Proben und Größenverhältnis und Abstand der Elektroden.

In dieser Arbeit wurde ein Elektrolyt folgender Zusammensetzung benutzt: 800 ml konz. Essigsäure, 42 ml Wasser und 150 g CrO_3 (11). Meist wurden Proben benutzt, die nach dem chemischen Abätzen einen Durchmesser von ungefähr 2 cm hatten (Probenabmessungen s. Tabelle 2). Die Oberflächenbeschaffenheit der Proben ist durch den Ätzangriff gegeben. Um die richtigen Polierbedingungen zu bestimmen, muß der Zusammenhang zwischen anodischer Stromdichte und Klemmenspannung gemessen werden. Bild 4 zeigt den schematischen Verlauf dieser Kurve.

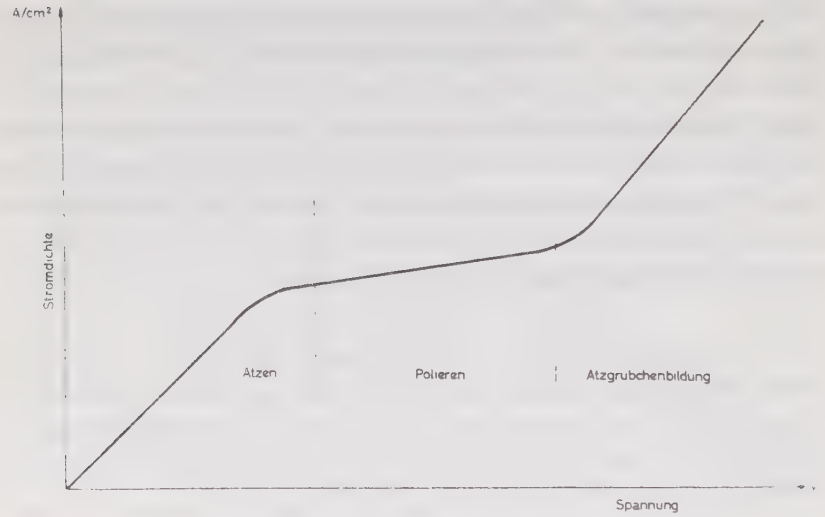

Bild 4: Schematischer Verlauf der Stromdichte - Spannungs - Charakteristik beim elektrolytischen Polieren.

Das Abdünnen wurde nach der Methode von BOLLMANN (12) durchgeführt. Weil beim elektrolytischen Polieren Kanten und Ecken bevorzugt angegriffen werden, wird der Rand mit einem nichtleitenden Lack abgedeckt (Bild 6a). Bild 5 und 7 zeigen Schaltskizze und Abbildung des Elektropoliergerätes.

Zunächst wird die Probe mit zwei Platinkathodenblechen der Größe 20 x 20 x 0,07 mm beidseitig poliert (Bild 6b). Der Abstand zur Probe beträgt ungefähr 1,8 cm und kann mittels eines Schraubgewindes S variiert werden. Der Poliervorgang wird dadurch kontrolliert, daß von Zeit zu Zeit

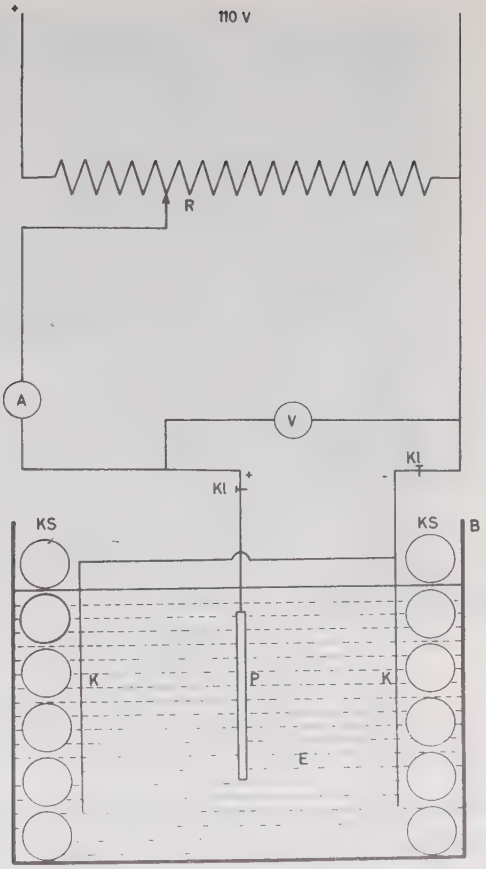

Bild 5: Schaltskizze zum Elektropoliergerät R Schiebewiderstand; A Amperemeter; V Voltmeter; Kl Klemmen; KS Kühlschlange; B Becherglas; K Kathode; P Probe; E Elektrolyt.

Probe nebst Kathoden aus dem undurchsichtigen Elektrolyt herausgekippt werden (Bild 7). Die anodische Stromdichte beträgt ungefähr 0,32 A/cm^2 und die Spannung ungefähr 70 V. Eine Kühlschlange hält das Bad auf einer Temperatur unterhalb 35^{o}C. In dieser Stellung findet Abdünnen bevorzugt am Rand des Lacküberzuges statt. Sobald am Rand ein Loch durchpoliert ist (Bild 6c), wird die Probe herausgenommen und der neu entstandene Probenrand wieder mit Lack abgedeckt. Nun wird der oben beschriebene Vorgang wiederholt.

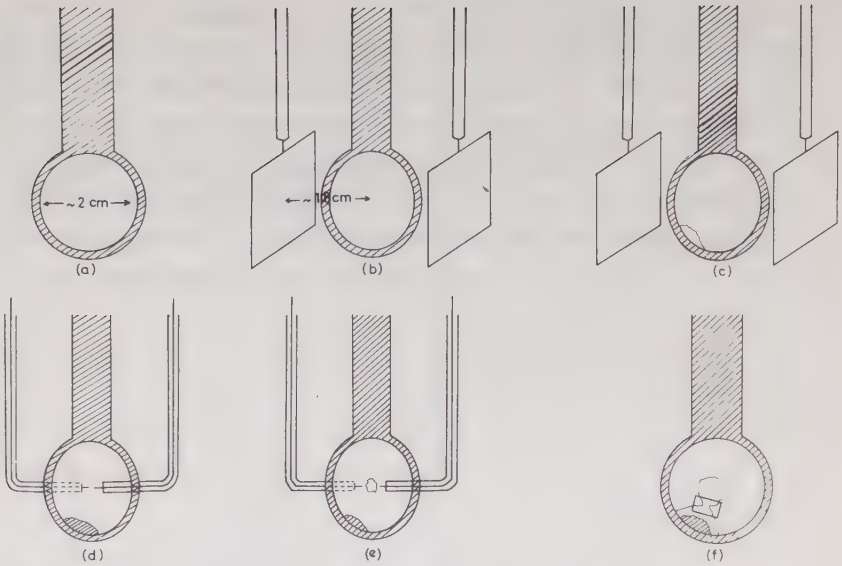

Bild 6: Methode zur Herstellung durchstrahlbarer Folien. (a) Ausgangsprobe. Rand ist mit einem nicht leitendem Lack abgedeckt. (b) Beidseitiges Polieren mit Platinkathodenblechen. (c) Durchpoliertes Loch am Rand. (d) Polieren mit Spitzenkathoden im Abstand von etwa 0,5 mm von der Probe. (e) Polieren mit Spitzenkathoden im Abstand von 2-2,5 mm von der Probe. (f) Durchpolierter Steg

Danach werden die Kathodenbleche gegen Spitzenkathoden Sp aus V2A-Stahldraht von 0,5 mm Dicke ausgewechselt. Die Drähte sind in Glasröhrchen von 5 mm Durchmesser geführt (Bild 7). Sie sind unten offen. Die Spitzenkathoden müssen sich genau gegenüberstehen. Der Poliervorgang wird mit einem Abstand Probe-Kathode von 0,5 mm und einer Stromstärke von ungefähr 0,25 A fortgesetzt (Bild 6d). In dieser Stellung wird bevorzugt in der Mitte poliert. Das Elektropolieren wird weitergeführt, bis in der Mitte ein Loch erscheint. Dann wird der Abstand Probe - Kathode auf ungefähr 2-2,5 mm erhöht und die Stromstärke auf ungefähr 0,33 A eingeregelt (Bild 6e). Es entsteht nun am Rand ein Loch und es wird solange weiterpoliert, bis zwischen beiden Löchern ein Steg durchbricht (Bild 6f). Die Ränder des durchpolierten Steges sind so dünn, daß sie von 100 kV Elektronen durchstrahlt werden können.

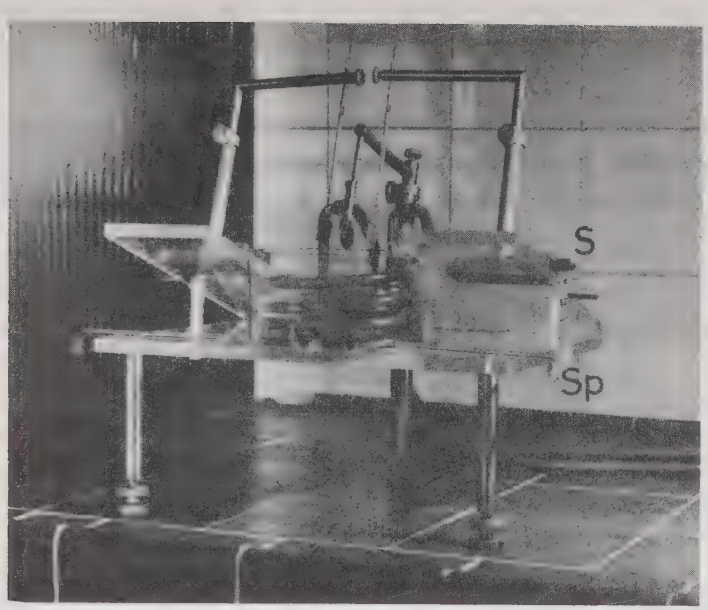

Bild 7: Elektropoliergerät
S Schraubgewinde; Sp Spitzenkathoden

Die Probe wird nun zwischen Transparentpapier auf eine von unten beleuchtete Glasplatte gelegt und der umrandete Bereich mit einer Rasierklinge abgeschnitten (13). Diese Präparate werden 3 bis 4 mal in Alkohol gewaschen und an Luft getrocknet. Dann werden sie zwischen zwei 100-maschige Kupferträgernetze gelegt und sofort mikroskopiert.

3.2 Präparatverschmutzung und Beschreibung einer Verbesserungsmöglichkeit

Bei den in dieser Arbeit zu untersuchenden Anlaßvorgängen in der dünnen Folie innerhalb des Elektronenmikroskopes ist es nötig, ein und dieselbe Stelle über längere Zeit beobachten zu können. Hierbei tritt eine starke Objektverschmutzung auf, weil im Gasraum vorhandene Kohlenwasserstoffe an den vom Elektronenstrahl getroffenen Objektstellen zersetzt und dort festgenagelt werden. Über die Zusammensetzung der Schichten ist heute bekannt, daß es sich - je nach den Versuchsbedingungen, unter denen sie

entstehen - um reinen Kohlenstoff oder um Kohlenwasserstoff-Polymerisate handelt.

Nach Untersuchungen von ENNOS (14) ist die Bedeckungsgeschwindigkeit abhängig vom Objekt, dem Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe, der Strahlstromdichte und der Bestrahlungszeit. Für die Strahlstromdichte gilt:

$$j_B = \pi R \cdot \alpha_B^2 \qquad [3.1]$$

mit

j_B = Strahlstromdichte in der Objektebene
R = Richtstrahlwert der Elektronenquelle
α_B = Bestrahlungsapertur

Aus Gründen der Transparenz und einer ausreichenden Helligkeit auf dem Endbildleuchtschirm wurden in dieser Arbeit folgende Einstellungen am Elektronenmikroskop gewählt: 100 kV Strahlspannung; 10 μA Strahlstrom und eine Kondensoraperturblende von 100 μ Durchmesser. Aus den Siemensdatenblättern zum Elmiskop I ergeben sich dann folgende Werte: $R = 6{,}75 \cdot 10^5$ A/cm^2 und $\alpha_B \leq 4 \cdot 10^{-4}$. Die Strahlstromdichte errechnet sich zu $j_B \leq 0{,}34$ A/cm^2. Unter diesen Bedingungen ergab sich im benutzten Elektronenmikroskop eine durchschnittliche Beobachtungszeit von 15 Minuten.

Die einzige Möglichkeit, die Objektverschmutzungsgeschwindigkeit herabzusetzen, ist, den Partialdruck der Kohlenwasserstoffe zu verkleinern. Die Kohlenwasserstoffe stammen aus dem Pumpenöl, dem Vakuumfett und Gummidichtungen. Um diese Fremdstoffablagerungen vollständig zu vermeiden, müßte eine Objektkühlung durchgeführt werden (15), was bei der hier gestellten Aufgabe nicht möglich ist. Der Kohlenwasserstoffpartialdruck soll deshalb durch Einbau einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle in das Vakuumsystem des Elektronenmikroskopes zwischen Öldiffusionspumpe und Rezipient herabgesetzt werden (Bild 8).

Als Saugleitungen S wurden Kupferrohre mit 3 mm Wandstärke benutzt. Der Kühlfinger wurde von innen angeflanscht. Hierfür erwiesen sich einschließlich Füll- F und Abgasstutzen A Rohre aus austenitischem Chrom-Nickelstahl X 10 CrNiTi 189/X 10 CrNiNb 189 (DIN 17006) auf Grund seiner guten

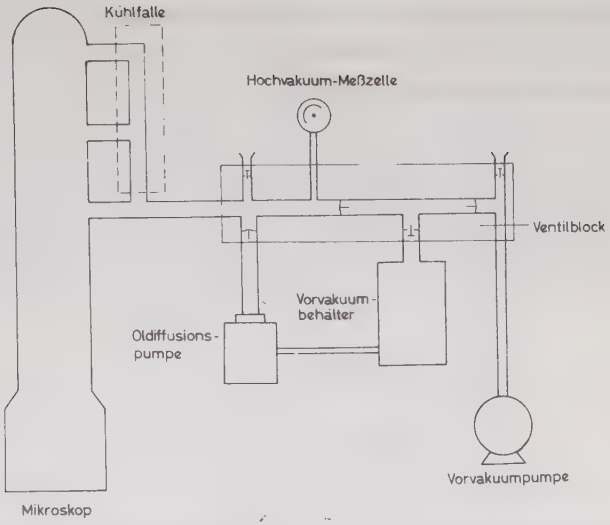

Bild 8 : Schematische Darstellung des Vakuumsystems mit Kühlfalle

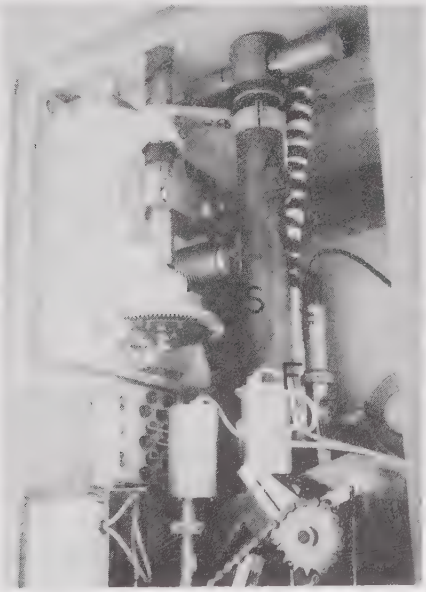

Bild 9: Eingebaute Kühlfalle
S Saugstutzen mit Kühlfalle; F Füllstutzen;
A Abgasstutzen

Kaltzähigkeit als am besten geeignet (Bild 9). Sie haben eine Wandstärke von 2,5 mm. Die erforderlichen Schweißungen wurden nach dem Lichtbogenverfahren unter Argon-Schutzgas ausgeführt. Zur Dichtung wurden an den Flanschen Rundschnurringe aus Viton R benutzt.

Das Arbeitsvakuum des Mikroskopes von durchschnittlich $2 \cdot 10^{-5}$ Torr konnte mit Kühlfinger unter die Anzeigegrenze der vorhandenen Hochvakuum-Meßzelle gesenkt werden, die bei 10^{-5} Torr liegt. Die Beobachtungszeit erhöhte sich dadurch auf durchschnittlich 45 Minuten.

3.3 Wahl einer geeigneten Elektronenquelle

Bei diesen Untersuchungen wurde anstelle der üblichen Haarnadelkathode eine lanzettförmige Spitzenkathode der Firma Siemens zur glühelektrischen Elektronenerzeugung benutzt. Weil der Richtstrahlwert der Spitzenkathode im Vergleich zur Haarnadelkathode um den Faktor 4 bis 6 höher liegt, kann gemäß Formel [3.1] bei gleicher Bestrahlungsapertur mit einer größeren Strahlstromdichte gearbeitet werden, was sich besonders bei der hier angewandten Präparationstechnik vorteilhaft bemerkbar macht.

Es konnten folgende Arbeitserleichterungen beobachtet werden. Der Astigmatismus der Objektivlinse läßt sich leichter erkennen und deshalb auch genauer kompensieren. Zudem kann der Scharfstellwert beim Fokussieren des Objektives auf das Präparat besser festgelegt werden, wodurch sich die Anzahl unbrauchbarer Aufnahmen wesentlich verringerte.

3.4 Beschreibung und Eichung des im Elektronenmikroskop benutzten Heizofens

Für die Anlaßversuche an der dünnen Folie wurde eine Objektheizeinrichtung der Firma Siemens benutzt, die hier in ihren wesentlichen Teilen beschrieben werden soll. Hiermit ist es möglich Temperaturen zwischen ungefähr 50 und 1000°C einzustellen.

Die Objektheizpatrone (Bild 10) besteht aus einem Patronenkonus aus

Bronze 6, in den der aus Platin-Iridium gefertigte Ofen 3 eingesetzt ist. Er wird gegen den Patronenkonus durch Keramikteile 7 thermisch isoliert zwischen zwei 100-maschigen Kupferträgernetzen liegende Präparat wird mit Hilfe eines Abstandsringes 4 und einer Schraubkappe 5 aus Platin-Iridium im Ofen befestigt. Die Heizwendel 2 ist zur Vermeidung von Störfeldern bifilar gewickelt (s. S. 37), mit Aluminiumoxyd isoliert und in der Ofenwand angeordnet. Die Enden der Heizwendel sind an zwei Platin-Iridium-Kontakte 1 angeschweißt.

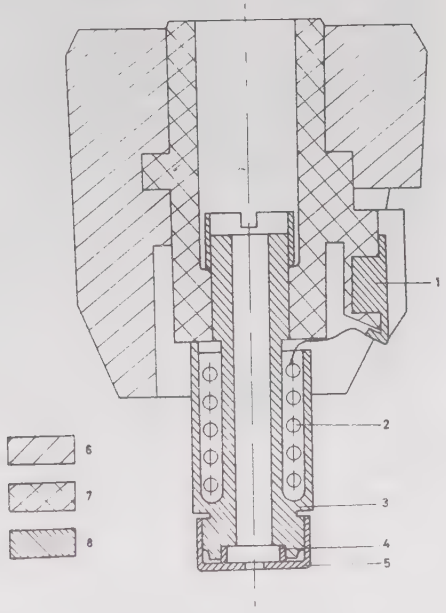

Bild 10: Schnitt durch die Objektheizpatrone
1 Kontaktstück; 2 Heizwendel; 3 Ofen;
4 Ausgleichsring; 5 Schraubkappe; 6 Bronze;
7 Keramik; 8 Platin-Iridium

Die Heizspannung wird über einen Stößel S zugeführt, der anstelle des Stereotriebes eingesetzt wird (Bild 11). Die Heizleistung wird am Leistungsmeßgerät M angezeigt, das zwei Potentiometer zu ihrer Einstellung besitzt. Als Energiequelle dient ein Netzgerät N der Firma Gossen mit einer maximalen Ausgangsgleichspannung von 15 V und einem maximalen Ausgangs-

strom von 1,5 A. Die Restwelligkeit der Ausgangsspannung beträgt ungefähr 3 mV.

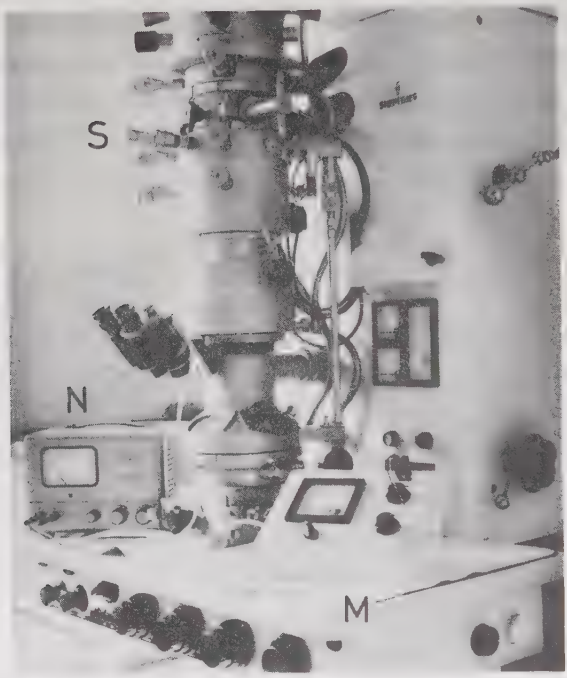

Bild 11: Elmiskop I mit Objektheizeinrichtung
S Stößel für Stromzuführung; M Leistungsmeßgerät; N Netzgerät

Nun mußte die Objekttemperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung bestimmt werden. Die Eichung der Objektheizpatrone wurde außerhalb des Elektronenmikroskopes in einem Hochvakuumpumpstand bei einem Arbeitsvakuum von besser als 10^{-5} Torr durchgeführt . Um durch starke Wärmeabstrahlung bedingte große Temperaturgradienten im Ofen zu vermeiden, besitzt die Schraubkappe nur eine 0,3 mm Bohrung in der Ofenachse. Es wurde deshalb zur Eichung ein "Thermocoax" Miniatur-Mantel-Thermoelement der Firma Philips mit einem Durchmesser von 0,25 mm verwandt. Der positive Schenkel des Thermopaares besteht aus Chromel (90% Ni, 10% Cr)und der negative aus Alumel (95% Ni, 2% Mn, 2% Al, 1% Si).

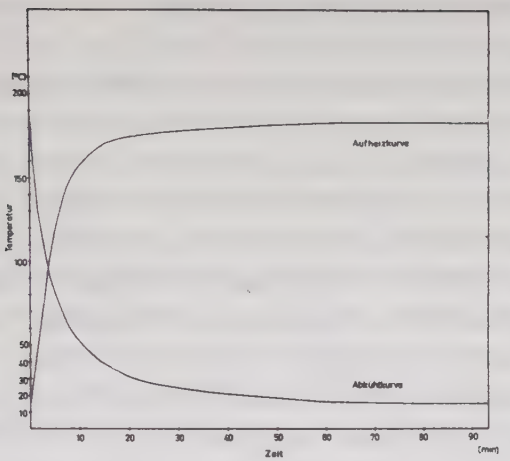

Bild 12: Aufheiz- und Abkühlkurve für eine Ofenendtemperatur von 183°C

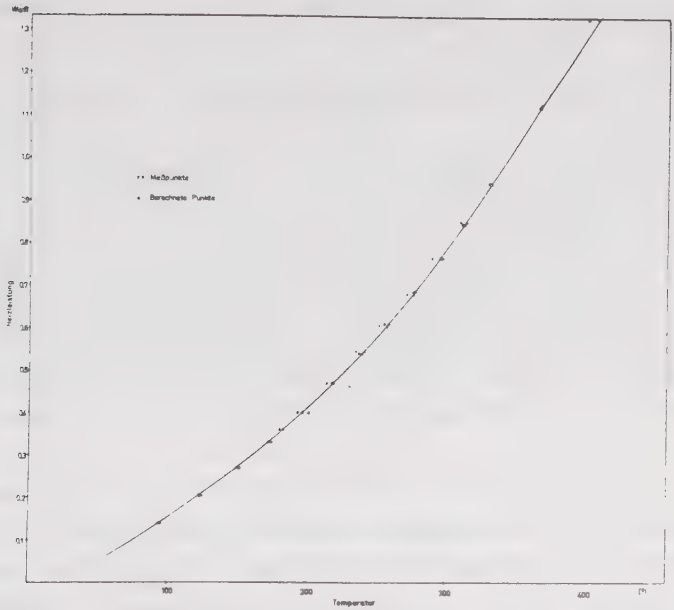

Bild 13: Eichkurve der Objektheizpatrone zwischen 50 und 410°C

Bei der Eichung des Thermoelementes zeigte sich eine sehr gute Linearität zwischen Thermospannung und Temperatur.

Die Eichung des Heizofens wurde unter zwei verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Einmal wurde das Thermoelement gegen ein fest im Ofen verschraubtes Kupferträgernetz gepreßt und das andere Mal nur lose in den Ofen eingeführt. Trotz dieser sehr unterschiedlichen Bedingungen konnte gute Reproduzierbarkeit gefunden werden. Die Spannungsmessung wurde mit einem Comprecorder PR 2400 A der Firma Philips durchgeführt, wobei bei jeder Einstellung des Leistungsmeßgerätes die Aufheiz- und Abkühlkurve mitgeschrieben wurde. Bild 12 zeigt den Verlauf dieser Kurven bei einer Ofenendtemperatur von 183°C. Diese Kurven dürfen als typisch für den bei der Eichung überstrichenen Temperaturbereich von 50 bis 410°C angesehen werden. Der Aufheizvorgang ist bei diesen Temperaturen erst nach ungefähr 70 Minuten völlig beendet. Das Abkühlen verläuft noch etwas langsamer. Die in Bild 13 dargestellte Eichkurve wurde mittels Ausgleichsrechnung aus den Meßpunkten berechnet. Sie stellt eine Kurve 3. Grades dar. Diese Messungen zeigen, daß sich der Heizofen auf eine Genauigkeit von ±5°C einregeln läßt.

3.5 Eichung der elektronenmikroskopischen Vergrößerung und Beugung

Das Siemens Elmiskop I ist ein dreistufiges magnetisches Elektronenmikroskop. Weil die Brennweite und damit die Vergrößerung einer magnetischen Elektronenlinse wesentlich von der Stärke der Linsenströme bestimmt wird, wurde auf möglichst hohe zeitliche Konstanz der Linsenströme geachtet. Eine Aufnahme wurde frühestens nach einer 30-minutigen Einbrennzeit der Linsen angefertigt. Ebensolang wurde die Einlaufzeit der Hochspannung gewählt, um möglichst monochromatische Elektronen erzeugen zu können.

Weil die Objektheizpatrone etwas länger als die normale Patrone ist und beim Heizen eine zusätzliche Längenausdehnung erfährt, muß der Abstand zwischen der Raststellung der Patrone im Objekttisch und der Objektivlinse vergrößert werden. Das bedingt eine Verkleinerung der angegebenen Normvergrößerungen. Aus weiter unten noch anzugebenden Gründen findet in dieser Arbeit neben der Heizpatrone auch eine Stereopatrone Verwendung,

die eine Verkippung des Präparates um eine Achse senkrecht zum Elektronenstrahl gestattet. Hier mußte ebenfalls eine Objekttischverstellung vorgenommen werden, die zu einer Verkleinerung der Normvergrößerung führt. Es mußte deshalb eine Eichung der elektronenmikroskopischen Vergrößerung durchgeführt werden.

Eine viel benutzte Methode der Vergrößerungseichung beruht auf der Tatsache, daß Latexteilchen einen sehr konstanten Durchmesser besitzen. Doch wurde von mehreren Autoren gezeigt, daß unbeschattete und beschattete Latexkugeln stark unterschiedliche Durchmesser zeigen und zudem ihr Durchmesser von der Bestrahlungsintensität abhängt. Es sollte deshalb versucht werden, Abdrücke von einem optischen Beugungsgitter herzustellen und diese zur Eichung zu verwenden.

Es wurde ein Kreuzgitter der Firma Bausch und Lomb mit 2160 Strichen/mm gewählt. Abdrucke von diesem Gitter erlauben eine direkte Verwendung bis zu Vergrößerungen von 60 000 fach. Der genaue Abstand der Striche wurde während der Herstellung mittels eines Interferometers mit einem elektronischen Beugungsstreifen-Zählsystem überwacht, das eine eventuell nötige Abstandskorrektur steuert. Als Standardlänge wurde die 5461 Å Linie des Quecksilberisotops 198 benutzt. Die mit Abdrucken von diesem Gitter erhaltenen Vergrößerungswerte sind unabhängig von Aufladungen oder Fremdschichten, die sich im Elektronenmikroskop niederschlagen. Störungen des Abdruckes kann man sofort an einer Abweichung von der Parallelität der Gitterfurchen erkennen. Zudem bieten Aufnahmen von Kreuzgittern mit aufeinander senkrecht stehenden Strichen die Möglichkeit einer leichten Analyse der Verzerrung der elektronenoptischen Abbildung (16). Von der Vorlage wurde ein Lackabdruck mit Hilfe einer 1% Formvar-Lösung in Dioxan hergestellt, der anschließend mit einer Platin-Palladium-Legierung bis zu einer Schichtdicke von ungefähr 100 Å schräg beschattet wurde (17).

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erwiesen sich zwei elektronenmikroskopische Vergrößerungen als besonders geeignet. Sie können folgendermaßen reproduzierbar eingestellt werden. Um, wie weiter unten dargelegt wird, die auf der mikroskopischen Aufnahme beobachtbaren

Richtungen in die Feinbereichsbeugungsaufnahme übertragen zu können, wird der für die Feinbereichsbeugung benötigte Zwischenlinsenstrom um vier Grobrasten am Zwischenlinsenstromeinsteller erhöht. Die für die Feinbereichsbeugung benötigte Stellung des Zwischenlinsenstromeinstellers kann immer wieder reproduzierbar eingestellt werden. Die so entstehende Vergrößerung soll V_{Korn} genannt werden, weil hiermit einzelne Körner die Größe des Endbildleuchtschirmes erreichen. Die für Übersichtsaufnahmen geeignete Vergrößerung entsteht hieraus durch Abschalten der Zwischenlinse. Sie entspricht einer 10000-fachen Normvergrößerung und soll $V_{Über}$ genannt werden.

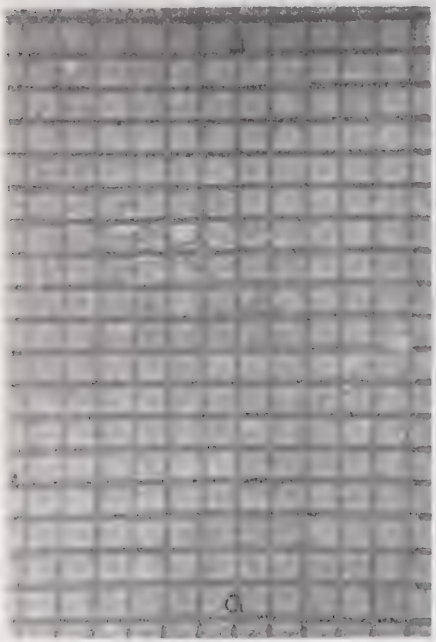

Bild 14: Eichaufnahme eines Kreuzgitters mit 2160 Strichen/mm für die Stereopatrone bei V = 1,74 $V_{Über}$ = 14000:1

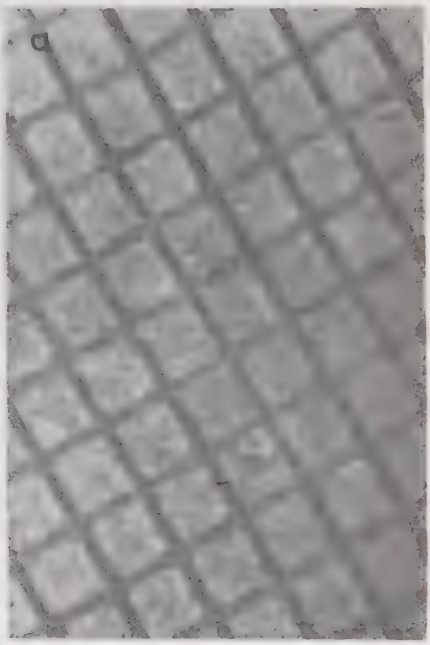

Bild 15: Eichaufnahme eines Kreuzgitters mit 2160 Strichen/mm für die Stereopatrone bei V = 1,595 V_{Korn} = 30000:1

Bild 14 und 15 zeigen Eichaufnahmen mit der Stereopatrone für die Vergrößerungen $V_{Über}$ bzw. V_{Korn}. In Bild 16 und 17 sind die Verzerrungs-

kurven für Heiz- und Stereopatrone bei $V_{Über}$ und V_{Korn} längs der auf Bild 14 und 15 bezeichneten Gitterfurchen dargestellt (für Heizpatrone analog). Sie zeigen die Änderung der elektronenoptischen Vergrößerung ausgehend von der Bildmitte nach beiden Seiten. Als Bildvergrößerung wurde der Mittelwert dieser Messungen genommen. Für Gefügeaufnahmen mittels Lackabdruck wurde für die Stereopatrone noch eine 5000-fache Normvergrößerung geeicht, die als V_{Norm} bezeichnet werden soll. Die gemessenen Werte sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Vergrößerungseichung der Stereo- und Heizpatrone

	Stereopatrone	Heizpatrone
V_{Norm}	4190 ± 120	
$V_{Über}$	8050 ± 240	7800 ± 245
V_{Korn}	18800 ± 635	18000 ± 370

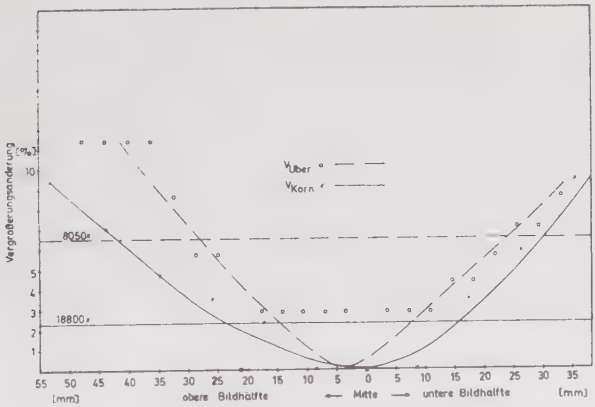

Bild 16: Verzerrungskurve für die Stereopatrone

Die Kurven zeigen, daß die Verzerrung mit zunehmender Vergrößerung abnimmt, weil in steigendem Maße achsennahe Strahlen zur Abbildung benutzt werden. Der Vergrößerungsmaßstab nimmt von der Bildmitte zum Rand nach allen Seiten hin zu. Diese Messungen wurden öfters wiederholt.

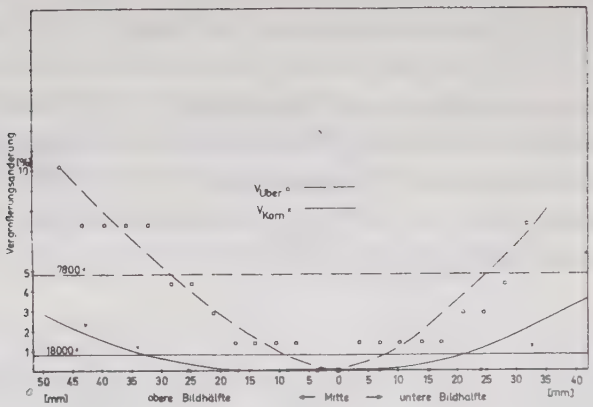

Bild 17: Verzerrungskurve für die Heizpatrone

Dabei wurde eine maximale Abweichung von ±2% von den angegebenen Werten gefunden.

Schräg in ein Magnetfeld eingeschossene Elektronen werden auf Schraubenbahnen abgelenkt. Ein Gegenstand wird also bei Abbildung durch magnetische Elektronenlinsen in der Bildebene um einen bestimmten Winkel gegenüber der Gegenstandsebene gedreht erscheinen. Diese Bilddrehung ist im wesentlichen von der magnetischen Feldstärke abhängig. Der Drehwinkel beim Übergang von der Abbildung zur Feinbereichsbeugung kann ebenfalls mit Hilfe eines Kreuzgitterabdruckes bestimmt werden. Es wurde unter den oben angegebenen Bedingungen ein Drehwinkel von 28^{o} im Gegenuhrzeigersinn gemessen .

3.6 Auswahl des photographischen Plattenmaterials

Die in dieser Arbeit untersuchten Präparate zeigen von sich aus sehr große Kontrastunterschiede. Der sonst sehr häufig benutzte Perutz Spezialfilm für Elektronenmikroskopie (F 11) erwies sich deshalb als zu hart. Je größer die Gradation γ ist, desto stärker treten Kontrastunterschiede des Objektes hervor. Weil bei den meisten Platten $\gamma \geq 1$ ist, sind auf der

photographischen Platte die objekteigenen Kontraste besser zu erkennen als auf dem Leuchtschirm, für den nach allen vorliegenden Messungen $\gamma = 1$ ist.

Es mußte also eine nicht sehr empfindliche, d.h. feinkörnige Platte gewählt werden. Die Gradation konnte der des Leuchtschirmes entsprechen, weil hierauf schon die interessierenden Objekteinzelheiten erkannt werden konnten. Diesen Forderungen entsprach am besten die Perutz-Silbereosin-Platte. Sie ist eine orthochromatische Feinkornplatte mit $\gamma = 1$ und einem mittleren Gütefaktor (18).

- . - . - . -

4 VERSUCHSFÜHRUNG, ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie oben schon erwähnt wurde, setzt sich das Gefüge eines gehärteten, nicht angelassenen Wälzlagerstahles aus nicht aufgelösten, kugeligen Karbiden (Zementit), Martensit und unterschiedlichen Anteilen von Restaustenit zusammen. Die in dieser Arbeit untersuchten Stähle und ihre Vorbehandlung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Probenabmessungen, Wärmebehandlung und Restaustenitgehalt der untersuchten Wälzlagerstähle.

Stahl Nr.	Probenabmessungen [mm]	Wärmebehandlung Härtetemp. [°C]	Haltezeit [min]		Restaustenitgehalt [%]
1	50Øx1,2	880	20	abgeschreckt in Öl[1] von 50°C	7
2	50Øx3	880	8	abgeschreckt in Öl von 50°C und 1h bei -75°C tiefgekühlt	10,5
3	25Øx2	870	6	abgeschreckt in Öl von 50°C	11,5
4	20x20x2	870	20	abgeschreckt in Öl von 50°C, 20' bei 220°C angelassen	12
5	50Øx2,5	1000	20	abgeschreckt in Öl von 50°C	nicht gemessen
a	38x38x3	850	20	abgeschreckt in Öl von 50°C	32
6	25Øx2	1000	15	abgeschreckt in Öl von 60°C	33

[1] Spindelöl 6°E 20°C.

Die angegebenen Probenabmessungen wurden nach dem Abtragen der entkohlten Randschicht bestimmt. Diese Schicht wurde auf einer Flächenschleifmaschine abgeschliffen. Aufheizen und Halten auf Austenitisierungstemperatur (Härtetemperatur) geschah in einem elektrischen Schüttelplattenofen. Die chemische Analyse ergab für die Stähle Nr. 1 bis 6 bzw. Stahl Nr. a

folgende Werte: 1,01% (1,01%) C, 1,53% (1,07%) Cr und 0,33% (2,01%) Mn. Die Bestimmung des Restaustenitgehaltes wurde röntgenographisch an folgenden Linien durchgeführt: $(200)_M$, $(220)_A$, $(211)_M$ und $(311)_A$ (19). Die Indizes M und A sollen in dieser Arbeit Martensit und Austenit bedeuten. Die Genauigkeit der angegebenen Werte kann mit ±1% abgeschätzt werden. Die Präparation für die elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen wurde mit Ausnahme der Stähle Nr. 1 und 4 wie in 3.1 angegeben durchgeführt. Stahl Nr. 1 wurde zunächst mit der Flächenschleifmaschine auf eine Dicke von 1 mm abgeschliffen und dann wie üblich behandelt. Stahl Nr. 4 wurde mit der Flächenschleifmaschine auf 0,1 mm Dicke abgeschliffen und anschließend elektrolytisch dünn poliert.

Im folgenden sollen Gefügeaufnahmen und die daraus sich ergebenden Aussagen für die drei Stähle Nr. 2, 3 und 6 verglichen werden. Die Ätzungen für die lichtoptischen Gefügeaufnahmen und die elektronenmikroskopischen Lackabdrucke wurden mit 1%-iger alkoholischer Salpetersäure durchgeführt.

4.1 Elektronenmikroskopische Indentifizierung der einzelnen Gefügebestandteile des gehärteten, nicht angelassenen Wälzlagerstahles in der dünnen Folie

Stahl Nr. 3 erfuhr eine in der Technik für Wälzlagerstähle übliche Härtung. Die lichtoptische Aufnahme (Bild 18) zeigt Martensit, der netzförmig schwächer angeätzt ist (20). Auf dem Netz ist der Anteil der Karbidkörner geringer als innerhalb der Maschen. Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme vom Lackabdruck (Bild 19) hebt sich der Martensit des Netzes deutlich begrenzt von den innerhalb der Maschen ab. Innerhalb der Maschen kann das nadelige Gefüge des Martensits deutlicher erkannt werden. Über die weitere Feinstruktur der einzelnen Martensitnadel läßt sich mit dieser Methode sehr schwer etwas aussagen. Restaustenit ist mit beiden Methoden hier schwer nachweisbar.

Die Durchstrahlungsaufnahmen (Bild 20 und 21) zeigen ein sehr feinstrahliges Gefüge mit vielen kugeligen Karbiden (Zementit) und einer feinen Streifung innerhalb einzelner Körner, die weiter unten als Zwillingslamellen innerhalb eines einzelnen Martensitkornes identifiziert werden. Zudem

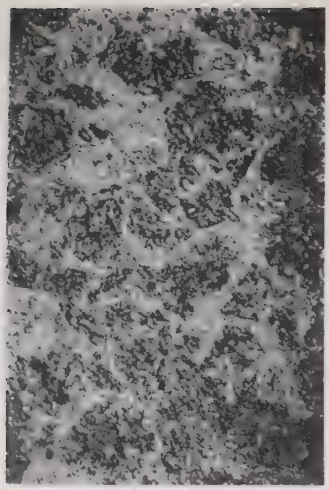

Bild 18: Lichtoptische Gefügeaufnahme von Stahl Nr. 3
V = 1000:1

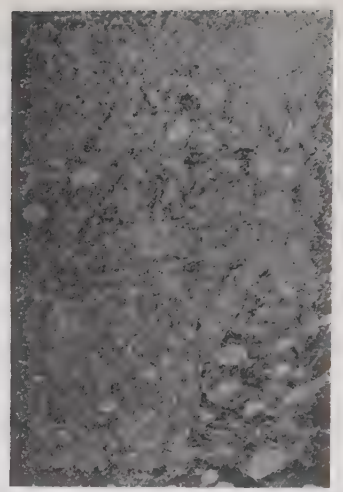

Bild 19: Lackabdruck des Gefüges von Stahl Nr. 3
V = 7000:1

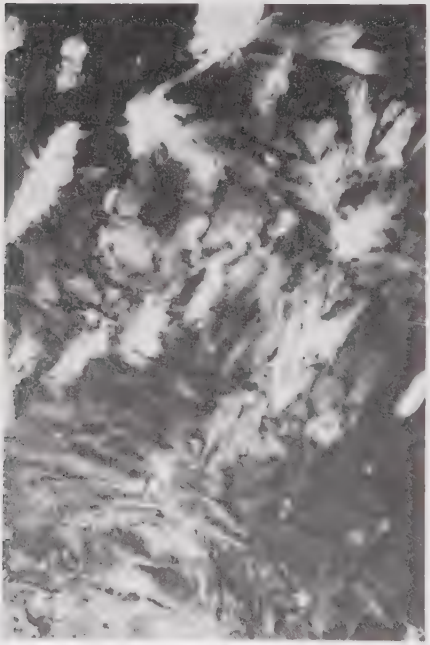

Bild 20: Durchstrahlungsaufnahme des Gefüges von Stahl Nr. 3
V = 14000:1

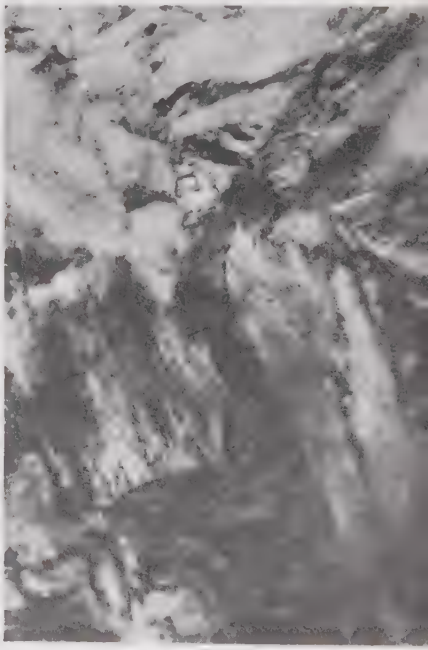

Bild 21: Durchstrahlungsaufnahme des Gefüges von Stahl Nr. 3
V = 30000:1

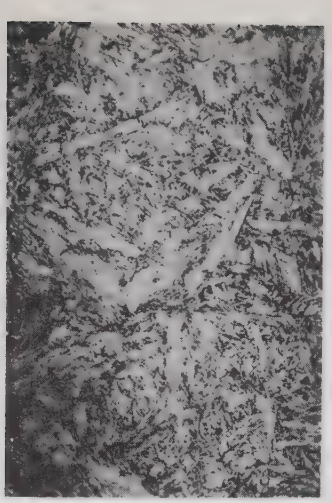

Bild 22: Lichtoptische Gefügeaufnahme von Stahl Nr. 2
V = 1000:1

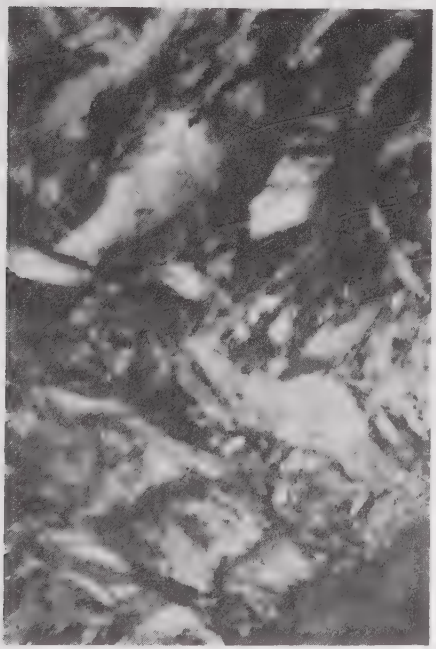

Bild 23: Durchstrahlungsaufnahme des Gefüges von Stahl Nr. 2
V = 14000:1

zeigen die Körner Netzwerke von Kristallfehlern, auf die ebenfalls unten eingegangen wird. Die starken Kontrastunterschiede innerhalb der Aufnahme sind auf Bragg-Reflexion zurückzuführen, denn je nach dem, ob ein Korn in Reflexionsstellung ist oder nicht, erscheint es undurchsichtig oder durchstrahlbar. Um mit Hilfe der Feinbereichsbeugung eine eindeutige Identifizierung der einzelnen Gefügebestandteile durchführen zu können, müssen einkristalline Bereiche (Körner) mit einem Durchmesser von größer als 1 μ vorhanden sein. Eine genaue Zuordnung zwischen ausgeblendetem Bereich und Feinbereichsbeugungsdiagramm ist bei Bereichen mit einem Durchmesser kleiner als ein Mikron schwierig wegen des großen Tiefenschärfenbereiches des elektronenmikroskopischen Zwischenbildes. Gebiete ausreichender Größe traten bei dieser Wärmebehandlung nur selten auf, weshalb sie für die weitere Untersuchung nicht geeignet war. Restaustenit konnte in Durchstrahlung bei diesen Präparaten nicht nachgewiesen werden. Die schön ausgebildeten Schlieren (Extinktionskonturen) im Zementitteilchen auf Bild 21 zeigen, daß die nicht aufgelösten Karbidteilchen während des elektrolytischen Dünnpolierens bevorzugt angegriffen werden. Sie sind sehr dünn und deshalb stark gekrümmt, sodaß infolge Bragg-Reflexion Extinktionskonturen auftreten.

Stahl Nr. 2 wurde nach dem herkömmlichen Abschrecken noch eine Stunde bei -75°C tiefgekühlt. Die lichtmikroskopische Aufnahme (Bild 22) zeigt ein martensitisches Gefüge mit Restaustenit. Zwischen großen Martensitnadeln treten auch sehr kleine auf. Alle Martensitnadeln sind hell. Der Restaustenit ist an den dunklen Punkten zu erkennen. Die Zahl der nicht aufgelösten Zementitkörner ist kleiner als beim Stahl Nr. 3.

Die elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahme (Bild 23) zeigt ein typisch martensitisches Gefüge mit feingestreiften verzwillingten Körnern. Die Korngröße würde für Feinbereichsbeugungsuntersuchungen ausreichen, jedoch besitzt wegen der Vielzahl der nicht aufgelösten Zementitkörner ein einzelnes Martensitkorn nicht den gewünschten Kohlenstoffgehalt von rund 1%.

Um große für die Feinbereichsbeugung geeignete einkristalline Bereiche zu

erhalten, die einen Kohlenstoffgehalt von ungefähr 1% besitzen, wurde der Stahl Nr. 6 überhitzt gehärtet. Die lichtoptische Gefügeaufnahme (Bild 24) zeigt große, helle Martensitnadeln. Die getönten Felder zwischen den Martensitnadeln sind Restaustenit. Nicht aufgelöste kugelige Karbide treten praktisch nicht auf. Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme vom Lackabdruck (Bild 25) stellt der helle nadelige Gefügebestandteil den Martensit dar, der aus größeren Nadeln, die sich zuerst gebildet haben, und den später gebildeten kleineren Nadeln besteht. Dazwischen liegt etwas dunkler, weil stärker angeätzt, der Restaustenit.

Bild 26 zeigt die Durchstrahlungsaufnahme einer großen Martensitnadel mit einem schön ausgebildeten Versetzungsnetzwerk. Auffällig ist eine Anhäufung der Versetzungen an der Korngrenze AB. Im folgenden soll nun ein kurzer Abriß der zur Auswertung von Beugungsdiagrammen nötigen kristallographischen Methoden gegeben werden.

4.11 Die stereographische Projektion und Bestimmung von Orientierungszusammenhängen

Die Bestimmung der Netzebenenabstände und damit der Miller'schen Indizes geschah nach einer in der Literatur angegebenen Methode (17). Zur vollständigen Indizierung eines reziproken Gitternetzes müssen die Winkel zwischen den Netzebenen berechnet und mit den auf dem Beugungsdiagramm gemessenen verglichen werden. Bei gehärteten und besonders bei angelassenen Stählen liegen in ein und derselben Probe mehrere kristallographisch unterschiedliche Phasen nebeneinander vor. Wenn eine Phase aus einer anderen entstanden ist, so interessiert der zwischen ihnen bestehende kristallographische Orientierungszusammenhang.

Zur Darstellung der Netzebenen und ihrer Winkel wird in der Kristallographie um den Kristallmittelpunkt eine Kugel mit dem Radius 1 gezeichnet. Die Durchstoßpunkte der auf den Netzebenen errichteten Lote mit der Kugeloberfläche, die Netzebenenpole, kennzeichnen dann die Lage und Stellung der Netzebene. Um diese dreidimensionale Mannigfaltigkeit in einer Ebene darzustellen, wird die Kugeloberfläche mit

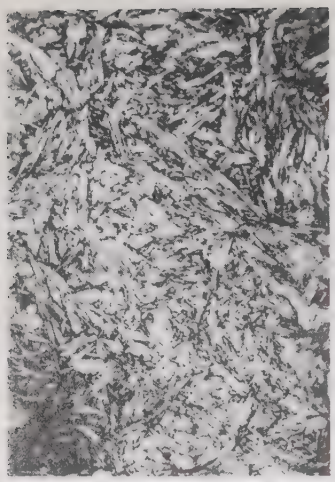

Bild 24: Lichtoptische Gefügeaufnahme von Stahl Nr. 6
V = 1000:1

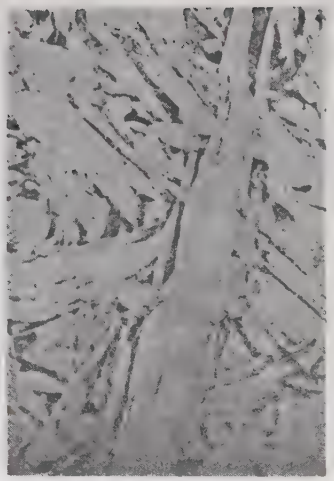

Bild 25: Lackabdruck des Gefüges von Stahl Nr. 6
V = 7000:1

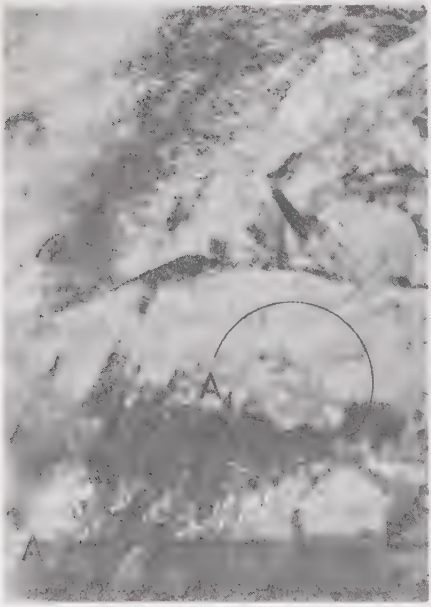

Bild 26: Durchstrahlungsaufnahme des Gefüges von Stahl Nr. 6
V = 30000:1

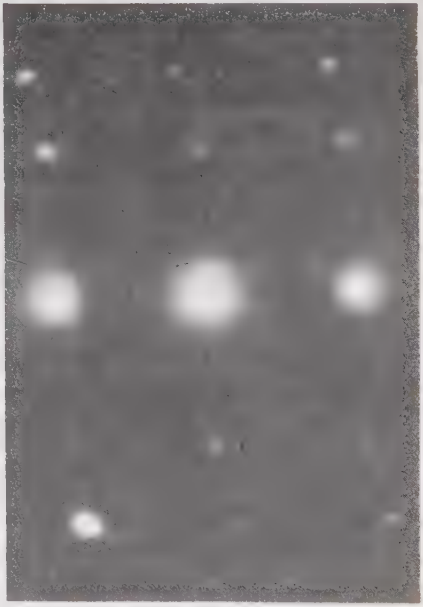

Bild 27: Feinbereichsbeugungsdiagramm des Gefügebereiches A_1 aus Bild 26

Hilfe der stereographischen Projektion auf die Zeichenebene abgebildet. Bei der praktischen Auswertung benutzt man ein Wulffsches Netz, auf das ein durchsichtiges Papier zur Einzeichnung der Projektionen der Pole gelegt wird. Die jeweilige Lage des Kristalls ist durch zwei aus dem Beugungsdiagramm entnehmbare reziproke Gittervektoren und die auf ihnen senkrecht stehende Zonenachse bestimmt. Nun werden die Winkel zwischen diesen Richtungen und den einzelnen ⟨100⟩ -Polen berechnet und in die stereographische Projektion eingetragen. Genauso wird mit dem anderen Gefügebestandteil verfahren. Unter Berücksichtigung der auf dem Beugungsdiagramm auftretenden Winkel zwischen den reziproken Gittervektoren der beiden Phasen werden sämtliche ⟨100⟩ -Pole in ein Stereogramm übertragen. Nun kann der Orientierungszusammenhang durch Messen der Winkel zwischen den ⟨100⟩ -Polen der beiden Phasen bestimmt werden.

Der Austenit wird in dieser Arbeit als kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten a=3,59 Å beschrieben. Für den tetragonal verzerrten Martensit genügt es zur Bestimmung von Orientierungszusammenhängen, wenn man ihn als kubisch raumzentriertes Gitter mit der Gitterkonstanten des α-Eisens a=2,86 Å beschreibt. Hierbei sollen Indizes in runden oder geschweiften Klammern Normalenrichtungen von Gitterebenen im reziproken Gitter und solche in recht- oder spitzwinkligen Klammern Richtungen von Atomreihen im realen Atomgitter darstellen.

Bild 27 zeigt das Feinbereichsbeugungsdiagramm, das dem im Bild 26 gekennzeichneten Bereich A_1 des Martensitkornes entspricht. Dieses Diagramm wurde in Bild 28 indiziert. Es konnten Martensitreflexe gefunden werden. Sie stellen ein reziprokes Gitter dar und können vektoriell zu Zellen zusammengesetzt werden. Die übrigen Reflexe sind durch Mehrfachreflexionen innerhalb des Kristalls zu erklären. Die Foliennormale ist parallel zur $[100]_M$-Richtung. Ausscheidungen, die durch Selbstanlassen des Martensits während des Abschreckens entstehen können, konnten bei allen von 1000°C gehärteten, nicht angelassenen Proben in den untersuchten

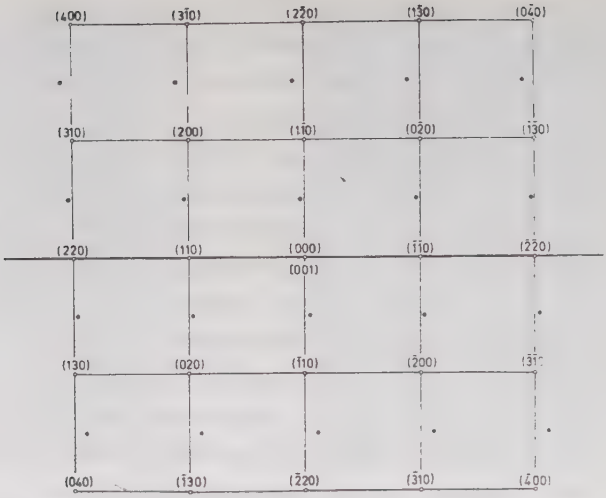

Bild 28: Das indizierte Beugungsdiagramm (s. Bild 27) einer Martensitplatte mit einer $[00\bar{1}]_M$ - Zonenachse. Die offenen Kreise stellen Martensitreflexe dar, die ausgefüllten Kreise Doppelreflexionen.

Martensitkörnern nicht beobachtet werden.

Bei vielen Martensitkörnern wurde eine Aufspaltung der einzelnen Reflexe beobachtet. Bild 38 ist das Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 37 gekennzeichneten Bereiches A_3. Aufspaltungen konnten an folgenden Reflexen gemessen werden: $\{1\bar{1}0\}_M$, $\{200\}_M$, $\{211\}_M$, $\{3\bar{1}0\}_M$ und $\{321\}_M$. Weil bei der Feinbereichselektronenbeugung sehr kleine Winkel auftreten, läßt sich die Bragg'sche Gleichung durch einfache geometrische Überlegungen in folgende Form umschreiben:

$$d = \frac{\lambda L}{r} \qquad [4.1]$$

d = Netzebenenabstand

λ = Wellenlänge der benutzten Strahlung

L = Beugungslänge

r = Abstand Reflex-Primärfleck

Für tetragonale Kristalle gilt:

$$d = \frac{c}{\sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2+k^2)+l^2}} \qquad [4.2]$$

mit:

a, c = Gitterkonstanten

h, k, l = Miller'sche Indizes

Durch Gleichsetzen von Gleichung [4.1] und [4.2] erhält man:

$$\frac{\lambda L}{r} = \frac{c}{\sqrt{\left(\frac{c}{a}\right)^2 (h^2+k^2)+l^2}} \qquad [4.3]$$

Diese Gleichung kann nach c bzw. $^c/_a$ aufgelöst werden. Die Miller'schen Indizes sind bekannt, r wird aus dem Feinbereichsbeugungsdiagramm bestimmt und λL wird mit Hilfe einer Eichsubstanz festgelegt.

Weil jeder der angegebenen Reflexe mindestens in zwei Einzelreflexe aufspaltet, können c und das Achsenverhältnis $^c/_a$ für jeden Reflex berechnet werden. Es ergaben sich hierbei für $^c/_a$ Werte zwischen 1,041 und 1,063, was nach HONDA und NISHIYAMA (21) einem Kohlenstoffgehalt zwischen 0,9 und 1,4% entspricht.

4.12 Der Martensit und seine Feinstrukturen

Bei den jetzt folgenden Betrachtungen wurde für den Martensit das kubisch raumzentrierte Gitter benutzt. Bild 29 zeigt eine feine abwechselnd helle und dunkle Streifung des Martensitkornes. Dabei können zwei aufeinander senkrecht stehende Nadelgruppen beobachtet werden, was auf mehreren Aufnahmen gefunden wurde. Bei der Beugung des in Bild 29 gekennzeichneten Bereiches A_2 ergibt sich das in Bild 30 widergegebene Diagramm. Es ist der besseren Übersicht wegen in Bild 31 nochmals gezeichnet und indiziert. Nun wurden

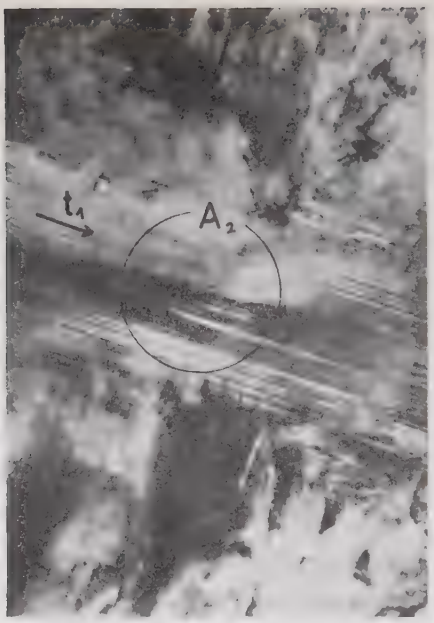

Bild 29: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit $(112)_M[11\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillingen der Spurrichtung t_1 V = 30000:1

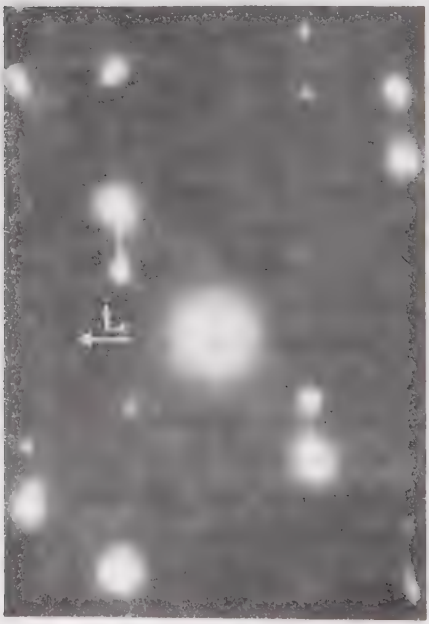

Bild 30: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 29 gekennzeichneten Bereiches A_2

nacheinander die Reflexe $(110)_M$ und $(00\bar{2})_{M_1}$ ausgeblendet und die Zwischenlinse bis zur Abbildung erregt. Die hierbei sich ergebenden Dunkelfeldbilder zeigten einmal ein Aufleuchten der hellen und dann der dunklen Streifen. Es liegt also die Vermutung nahe, daß es sich um feine Zwillingslamellen innerhalb eines einzelnen Martensitkornes handelt. Diese Zwillinge sollen im folgenden stets als Umwandlungszwillinge bezeichnet werden, weil sie durch den besonderen Umwandlungsvorgang bei der Austenit-Martensit-Umwandlung bedingt werden (s. 2.1). Die Richtung t_1 wird als Zwillingsebenenspur angesehen. Sie ist die Schnittgerade zwischen der Zwillingsebene des Martensits und der bei der Präparation zufällig angeschnittenen Folienebene.

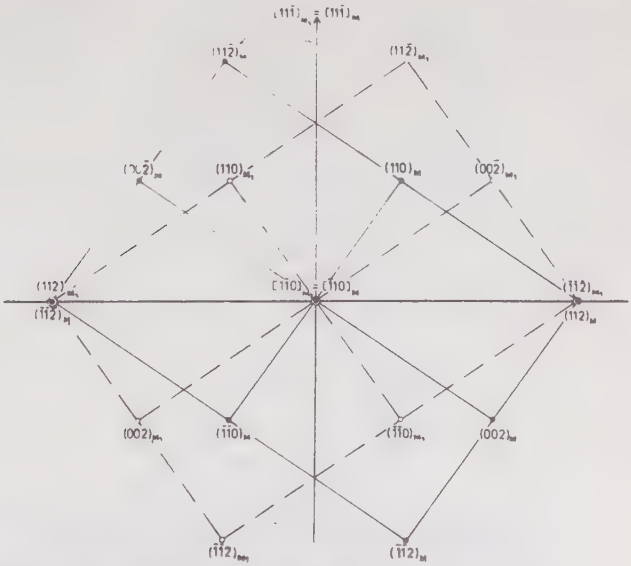

Bild 31: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 30) eines $(112)_M$ $[11\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings. Die ausgefüllten Kreise stellen Reflexe des Grundgitters dar, die offenen Reflexe des Zwillingsgitters

An einer Vielzahl von Aufnahmen wurde der kristallographische Aufbau der Umwandlungszwillinge untersucht. Am Beispiel der in Bild 31

gezeigten Umwandlungszwillinge soll ausführlich die Bestimmung des Orientierungszusammenhanges der Zwillinge, bezogen auf das Grundgitter des Martensits, beschrieben werden.

Aus dem indizierten Beugungsdiagramm (Bild 31) ist folgender Orientierungszusammenhang abzulesen:

$$(112)_M \parallel (\bar{1}\bar{1}\bar{2})_{M_1}$$
$$[11\bar{1}]_M \parallel [1\,1\bar{1}]_{M_1}$$
$$[\bar{1}10]_M \parallel [1\bar{1}0]_{M_1}$$

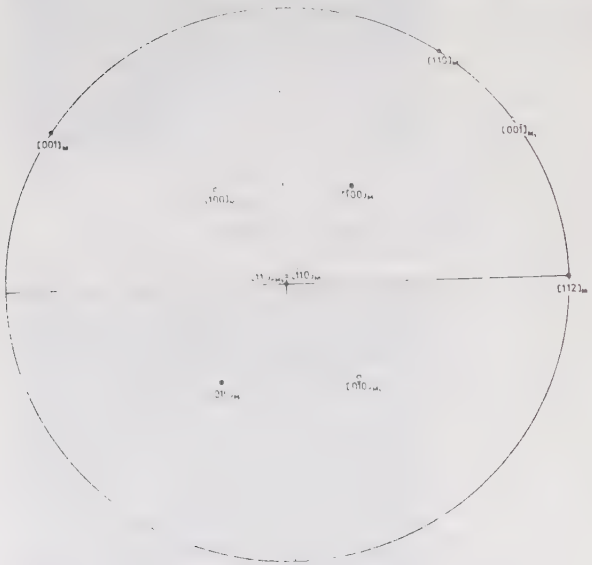

Bild 32: Die Lagen der Basisachsen $\langle 100\rangle_M$ und $\langle 100\rangle_{M_1}$, die sich aus Bild 31 ergeben, in einer gemeinsamen stereographischen Projektion

Bild 32 zeigt in einer stereographischen Projektion, die die im Beugungsdiagramm bestimmte $[\bar{1}10]_M$-Zonenachse als Polrichtung hat, die Lage der Basisachsen $\langle 100\rangle_M$ des Grundgitters. Genauso wurde in einer stereographischen Projektion, die die im Beugungsdiagramm

bestimmte $[1\bar{1}0]_{M_1}$-Zonenachse als Polrichtung hat, die Lagen der Basisachsen $\langle 100\rangle_{M_1}$ des Zwillings bestimmt. Sie wurden dann unter Berücksichtigung der aus dem Beugungsdiagramm entnommenen gegenseitigen Lage der beiden Projektionen in die Projektion des Grundgitters übertragen. Daraus können die Winkel zwischen den Basisachsen im Grund- und Zwillingsgitter mit Hilfe eines Wulff'schen Netzes abgelesen werden. Hierdurch kann bestimmt werden, ob es sich wirklich um einen $\{112\}_M$-Zwilling handelt.

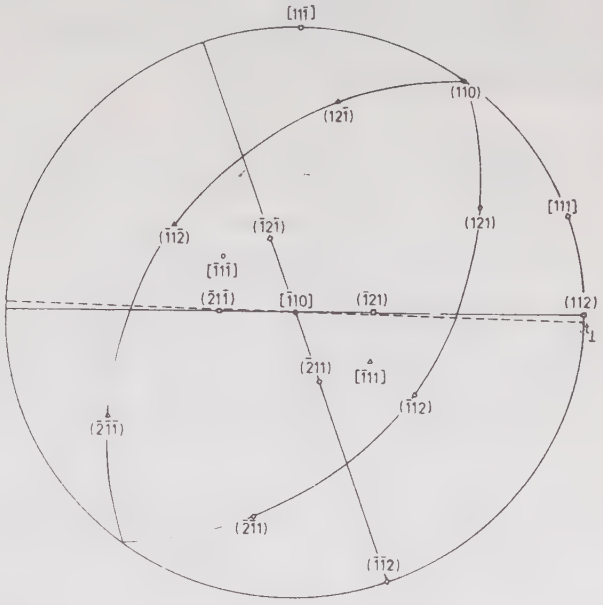

Bild 33: Die Lagen der Richtungen $\langle 111\rangle_M$, $\{112\}_M$ und $t_\perp$ in einer stereographischen Projektion des Gitters der Grundmatrix, die Bild 31 entspricht und die $[\bar{1}10]_M$-Richtung als Polrichtung hat.

Es ist nun noch zu klären, welche der zwölf möglichen $\{112\}_M$-Ebenen als Scherebene betätigt wurde. Dazu wurden in Bild 33 in einer stereographischen Projektion mit der oben angegebenen Polrichtung sämtliche $\{112\}_M$-Ebenen dargestellt. Ebenen, die zu ein und der-

selben Scherrichtung gehören, wurden durch gleiche Symbole □, ○, ◇ und △ gekennzeichnet und durch Großkreise verbunden, z. B. $[\bar{1}1\bar{1}]_M$ $(121)_M$ $(\bar{1}\bar{1}2)_M$ $(\bar{2}\bar{1}1)_M$. Zur besseren Übersicht wurden hier die kristallographischen Größen ohne den Index M eingezeichnet.

Wenn nun die Spuren t_1 die Schnittlinien der Zwillingsebene mit der Folienebene darstellen, d. h. in der Zwillingsebene liegen, dann muß die auf t_1 in der Folienebene senkrechte Richtung $t_\perp$ parallel zur Zwillingsebenennormalen im reziproken Gitter sein. Wie Bild 33 zeigt, ist das für die $(112)_M$-Ebene bis auf eine Abweichung von $1,5^o$ erfüllt. Es handelt sich also um Zwillinge mit einer $(112)_M$-Scherebene und einer $[11\bar{1}]_M$-Scherrichtung.

Bild 30 zeigt Schichtlinien parallel zur $(112)_M$-Zwillingsebenennormalen, die wiederholt auf Diagrammen dieses Typs beobachtet werden konnten und auf Verzerrungen senkrecht zur Zwillingsebene hinweisen. Der Abstand zwischen den Schichtlinien konnte zu 2,53 Å bestimmt werden. Weil die Spurrichtung t_1 oder, was damit gleichbedeutend ist, die $[11\bar{1}]_M$-Richtung senkrecht auf den Schichtlinien steht, stellt der Abstand von 2,53 Å den Atomabstand längs der Zwillingslamellenachse dar. Die zweite auf der hier untersuchten Nadelgruppe senkrecht stehende Gruppe ergibt als Beugungsbild ebenfalls ein Faserdiagramm, das zum ersten senkrecht verläuft, aber sonst mit diesem übereinstimmt. Die beiden Nadelgruppen können demzufolge kein gemeinsames, durchgehendes Kristallgitter besitzen, weil es innerhalb ein und desselben Martensitgitters keine zwei aufeinander senkrecht stehende $\langle 111\rangle_M$-Richtungen gibt.

Nach der hier angegebenen Methode wurden zwanzig $(112)_M$ $[11\bar{1}]_M$-Zwillinge ausgewertet. Bild 34 zeigt in einheitlicher Indizierung die Pole der Basisachsen des Zwillingsgitters in einer stereographischen Projektion des Grundgitters. Die Streuung der einzelnen Meßwerte beträgt $\pm 5^o$. Wie man aus der stereographischen Projektion sieht, wird das orthogonale Basisachsensystem des Grundgitters in ein gleichfalls orthogonales Basisachsensystem des Zwillingsgitters überführt. Weil es sich bei den Basisvektoren jeweils um Einheits-

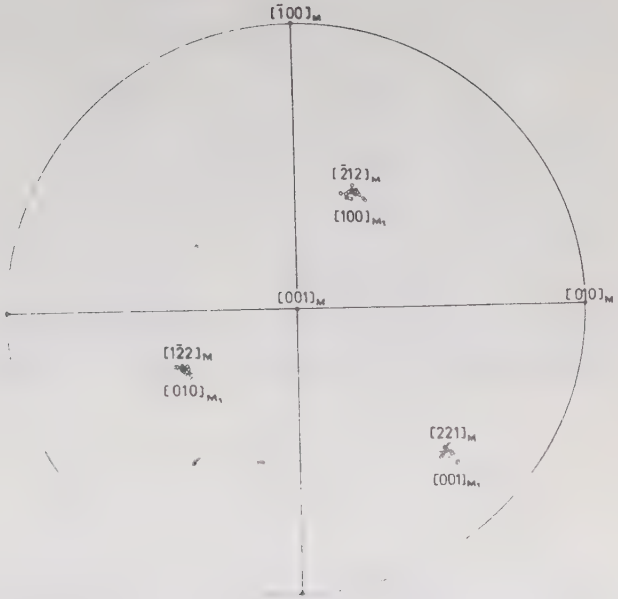

Bild 34: Die gemessenen Lagen der Basisachsen $\langle 100\rangle_{M_1}$ des $(112)_M$ $[11\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

vektoren der gleichen Länge handelt, kann der Übergang durch eine orthogonale Matrix beschrieben werden. Die Elemente dieser Matrix sind die Richtungskosinus der Basisvektoren des Zwillingsgitters mit den Basisvektoren des Grundgitters. Es wird also bei Anwendung dieser Matrix auf einen beliebigen Vektor [hkl] des Grundgitters dieser Vektor in den Vektor $[h_1 k_1 l_1]$ überführt. Als Mittelwert aller Messungen ergibt sich für diese Überführung folgender Zusammenhang.

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{bmatrix}_M = \begin{pmatrix} \overline{0{,}6615} & 0{,}3502 & 0{,}6715 \\ 0{,}3470 & \overline{0{,}6675} & 0{,}6691 \\ 0{,}6734 & 0{,}6665 & 0{,}2960 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{M_1} \quad [4.4]$$

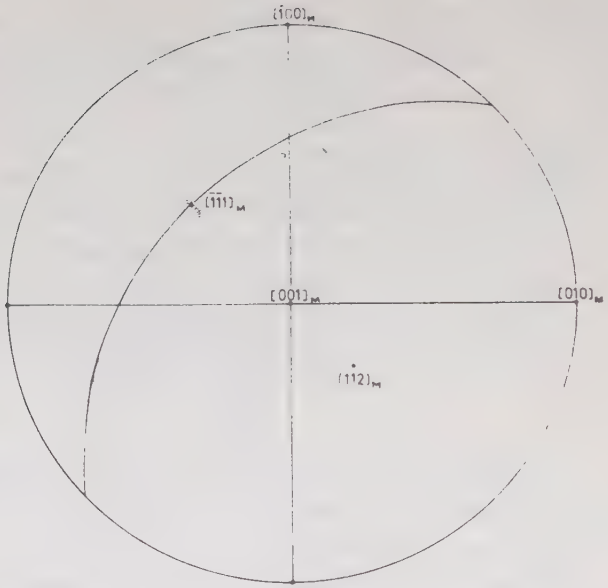

Bild 35: Die gemessenen Schnittgeraden (Spurrichtungen t_1) des $(112)_M$ $\overline{111}_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) mit der Bildebene im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

Die Spurenanalyse der ausgewerteten Martensitumwandlungszwillinge ist in Bild 35 in einer stereographischen Projektion des Grundgitters dargestellt. Die Pole liegen bis auf Abweichungen von $\pm 10^{\circ}$ auf einem Großkreis. Dieser Großkreis stellt die $(112)_M$-Zwillingsebene dar.

In diesem überhitzt gehärteten Stahl konnten neben dem überwiegend auftretenden $(112)_M [11\bar{1}]_M$-Umwandlungszwilling einige Male zwei andere Umwandlungszwillinge beobachtet werden. Bild 37 und 38 zeigen eine verzwillingte Martensitplatte und das dem gekennzeichneten Bereich A_2 entsprechende Beugungsdiagramm. Es wurde zur besseren Übersicht in Bild 36 nochmals gezeichnet und indiziert. Bei einer zu oben analogen Auswertung ergab sich ein Zwilling mit einer $(123)_M$-Scherebene und einer $[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Scherrichtung. Bild 41 zeigt

in einheitlicher Indizierung die Pole der Basisachsen des Zwillingsgitters in einer stereographischen Projektion des Grundgitters. Die hier beobachtete Streuung der Meßwerte beträgt ebenfalls $\pm 5^{\circ}$. Die experimentell gefundene Übergangsmatrix hat folgende Form:

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{bmatrix}_M = \begin{pmatrix} \overline{0,8192} & 0,3338 & 0,4462 \\ 0,3173 & \overline{0,4305} & 0,8606 \\ 0,4226 & 0,8606 & 0,2164 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{M_1} \qquad [4.5]$$

Die bei einem Diagonalelement zu beobachtende starke Abweichung wird auf die geringe Anzahl der zur Verfügung stehenden Aufnahmen zurückgeführt.

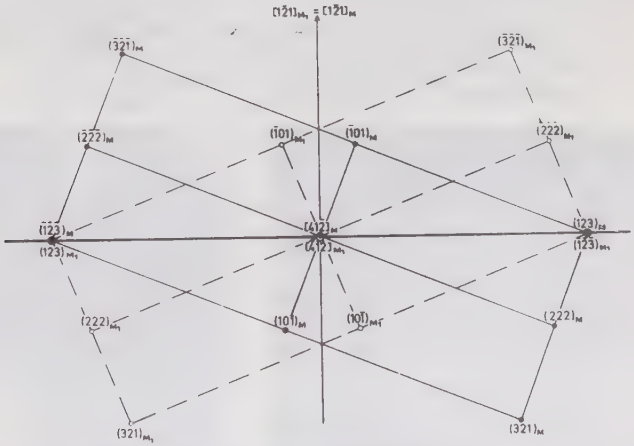

Bild 36: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 38) eines $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillings. Die ausgefüllten Kreise stellen Reflexe des Grundgitters dar, die offenen Reflexe des Zwillingsgitters

Die Spurenanalyse dieser Umwandlungszwillinge ist in Bild 42 in einer stereographischen Projektion des Grundgitters dargestellt. Die Pole liegen bis auf eine Abweichung von $\pm 2^{\circ}$ auf einem Großkreis, der die $(123)_M$-Zwillingsebene darstellt. Die $[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Scherrichtung konnte experimentell nicht gemessen werden. Die Abweichung von

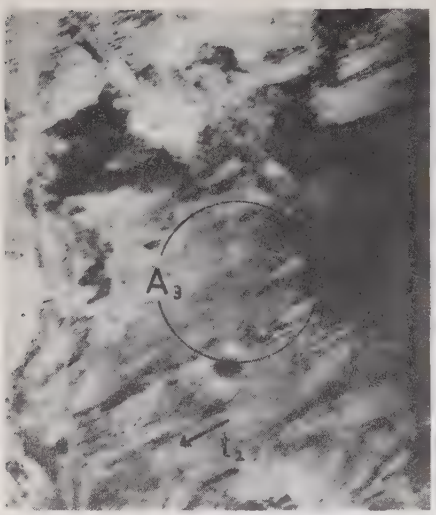

Bild 37: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillingen der Spurrichtung t_2 V=30000:1

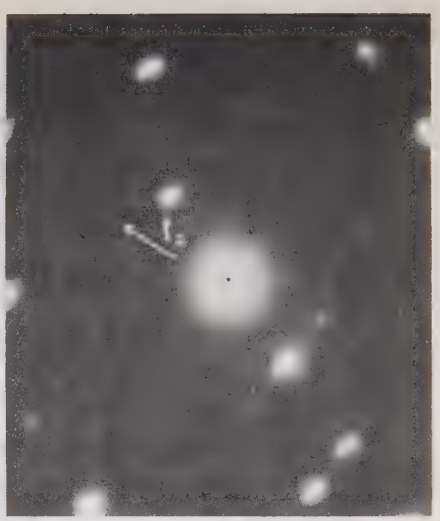

Bild 38: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 37 gekennzeichneten Bereiches A_3

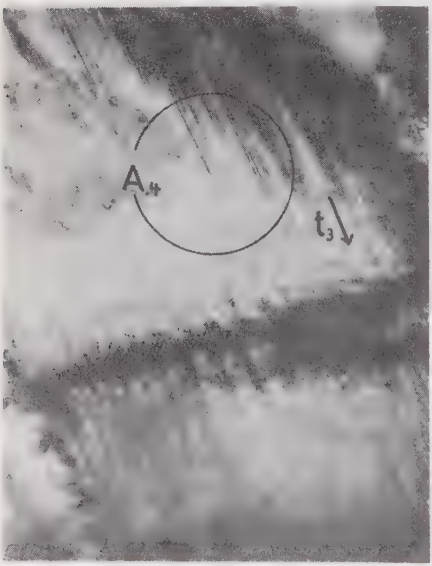

Bild 39: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillingen der Spurrichtung t_3 V=30000:1

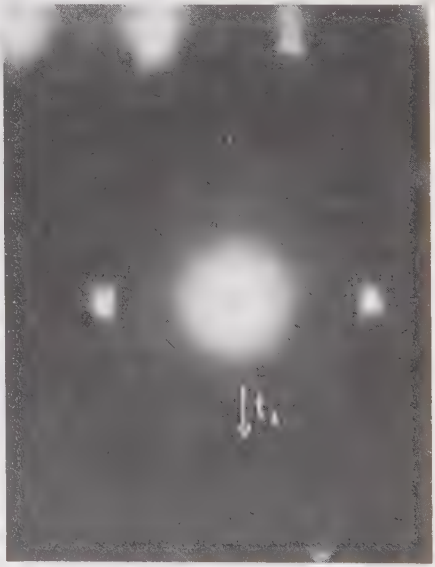

Bild 40: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 39 gekennzeichneten Bereiches A_4

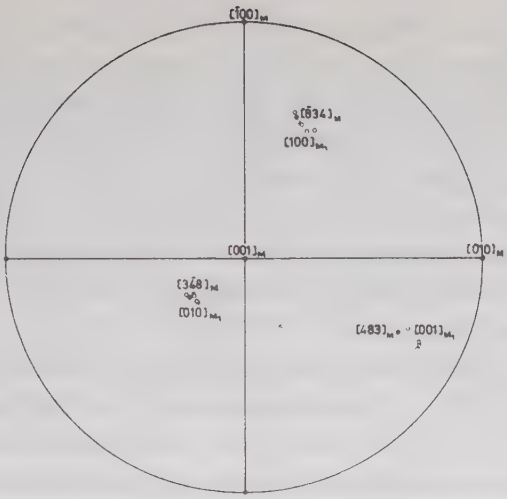

Bild 41: Die gemessenen Lagen der Basisachsen $\langle 100\rangle_{M1}$ des $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

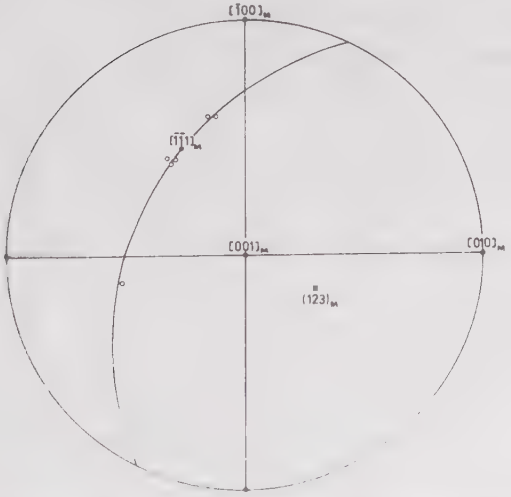

Bild 42: Die gemessenen Schnittgeraden (Spurrichtungen t_2) des $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) mit der Bildebene im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

den nächst gelegenen Spurrichtungen, die sich aus dem dazugehörigen Beugungsdiagramm zu $[\bar{1}1\ \bar{8}\ 9]_M$-Richtung berechnen lassen, beträgt $7,5^o$ und stimmt mit dem experimentellen Befund überein. Die $[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Richtung wurde deshalb als Scherrichtung angegeben, weil bei allen bekannten Zwillingsbildungen in verschiedenen kristallographischen Systemen die Scherung in Richtung der dichtest besetzten Atomgeraden stattfindet. Das sind im kubisch raumzentrierten Gitter die Raumdiagonalen, d.h. die $\langle 111\rangle_M$-Richtungen.

Mit gleicher Häufigkeit wie die $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillinge konnten $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillinge beobachtet werden. Bild 39 zeigt eine derartig verzwillingte Martensitplatte mit dem zugehörigen Beugungsdiagramm, das in Bild 43 gezeichnet und indiziert wurde.

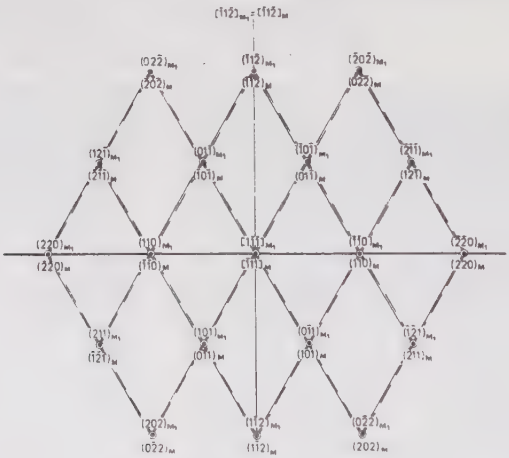

Bild 43: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 40) eines $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings. Die ausgefüllten Kreise stellen Reflexe des Grundgitters dar, die offenen Reflexe des Zwillingsgitters

Bild 44 zeigt in einheitlicher Indizierung die Pole der Basisachsen des Zwillingsgitters in einer stereographischen Projektion des Grundgitters. Hieraus kann folgende experimentelle Transformationsmatrix angegeben werden.

$$\begin{bmatrix} h_1 \\ k_1 \\ l_1 \end{bmatrix}_M = \begin{pmatrix} \overline{0,0058} & 0,9999 & 0,0015 \\ 0,9999 & 0,0200 & 0,0204 \\ 0,0200 & 0,0233 & 0,9995 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_{M_1} \qquad [4.6]$$

Die in Bild 45 in einer stereographischen Projektion des Grundgitters dargestellten Spuren liegen bis auf Abweichungen von $\pm 9^{\circ}$ auf einem Großkreis, der die $(110)_M$-Ebene darstellt. Als Scherrichtung wurde aus dem gleichen Grund wie beim $(123)_M$-Zwilling die $[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Richtung bestimmt.

Neben diesen feinlamelaren Umwandlungszwillingen konnten in einigen Martensitplatten auch einzelne grobe Zwillinge beobachtet werden. Derartige Zwillinge werden offenbar durch das Aneinanderstoßen verschiedener Martensitplatten erzeugt. Sie sind also das Ergebnis einer plastischen Verformung des Martensits und müssen deshalb von den sehr feinen, durch den besonderen Umwandlungsvorgang des Austenitgitters entstandenen Umwandlungszwillingen unterschieden werden. Sie sollen hier als Verformungszwillinge bezeichnet werden.

Auch hierbei konnten die drei oben angegebenen Transformationsmatrizen [4.4] [4.5] [4.6] bestimmt werden. Die Auswertung der Hellfeldaufnahmen und dazugehörigen Beugungsdiagramme wurde in der gleichen Weise wie bei den Umwandlungszwillingen durchgeführt. Bild 46 und das dazugehörige Beugungsdiagramm (Bild 47) zeigen einen $(112)_M [11\bar{1}]_M$-Verformungszwilling mit der Zwillingsebenenspur T_1, Bild 48 und 49 einen $(123)_M [\bar{1}11]_M$-Verformungszwilling mit Zwillingsebenenspur T_2 und Bild 50 und 51 einen $(110)_M [1\bar{1}1]_M$-Verformungszwilling mit Zwillingsebenenspur T_3.

Zur Bestimmung der Dicke der Zwillingslamellen der Umwandlungszwillinge wurden die Aufnahmen auf eine 90000-fache Gesamtvergrößerung nachvergrößert und die Dicke der Streifen ausgemessen. Dabei konnte oft beobachtet werden, daß die auf der Aufnahme dunkel erscheinenden Streifen in ihrer Dicke zur Korngrenze hin abnehmen.

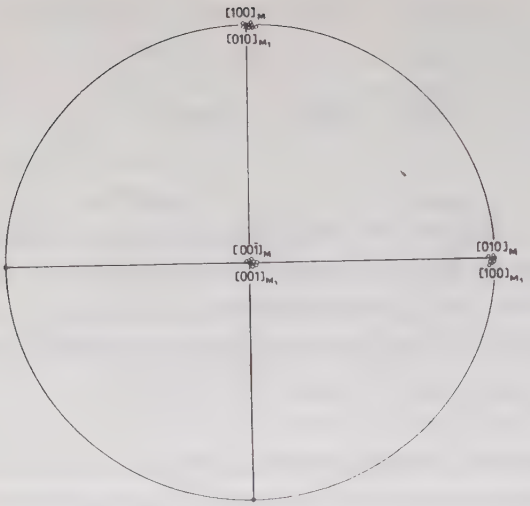

Bild 44: Die gemessenen Lagen der Basisachsen $\langle 100\rangle_{M_1}$ des $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

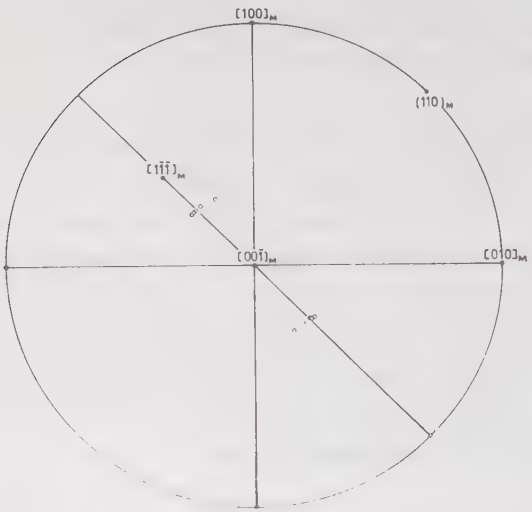

Bild 45: Die gemessenen Schnittgeraden (Spurrichtungen t_3) des $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings (offene Kreise) mit der Bildebene im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

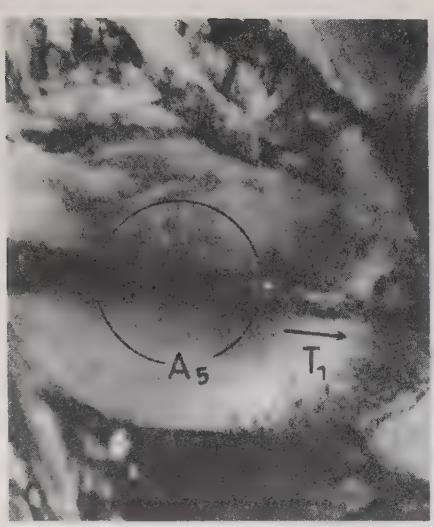

Bild 46: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit einem $(112)_M [1\bar{1}1]_M$-Verformungszwilling der Spurrichtung T_1 V=30000:1

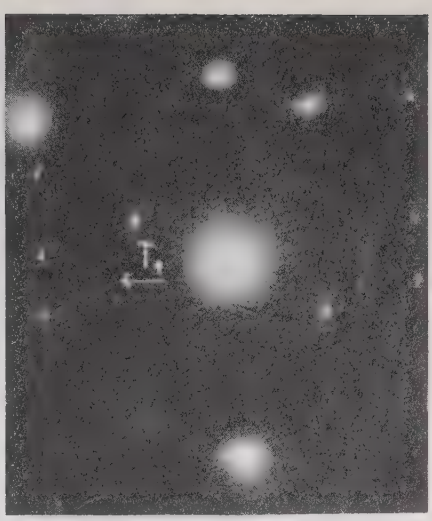

Bild 47: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 46 gekennzeichneten Bereiches A_5

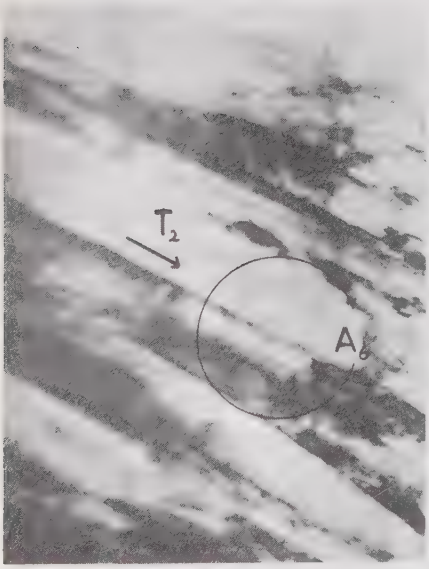

Bild 48: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit einem $(123)_M [\bar{1}11]_M$-Verformungszwilling der Spurrichtung T_2 V=30000:1

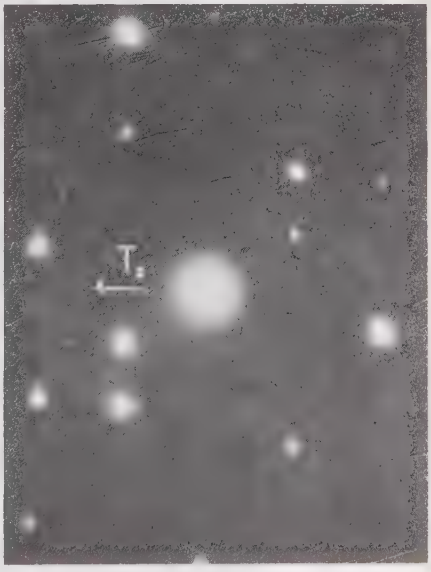

Bild 49: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 48 gekennzeichneten Bereiches A_6

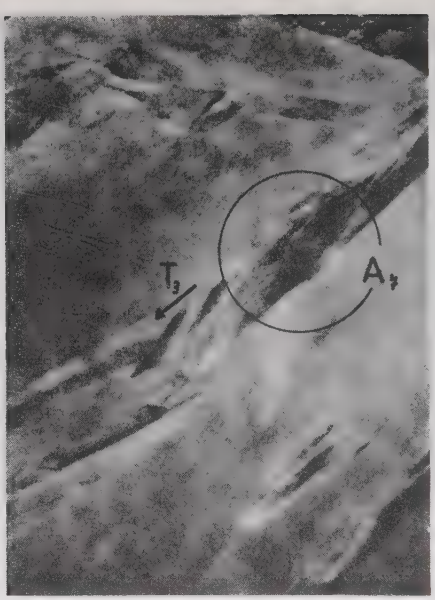

Bild 50: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes mit einem $(110)_M [1\bar{1}1]_M$-Verformungszwilling der Spurrichtung T_3 V=30000:1

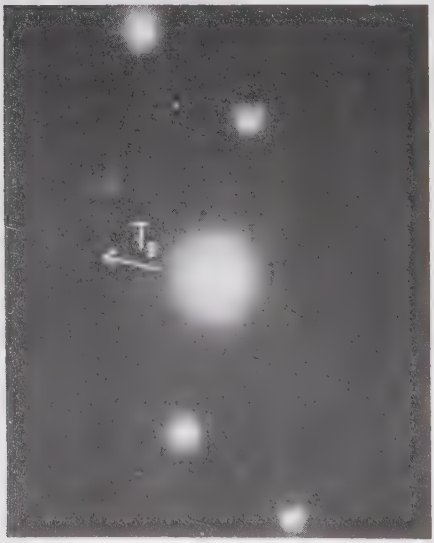

Bild 51: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 50 gekennzeichneten Bereiches A_7

Als Dicke der dunkel erscheinenden Zwillingslamelle wurde ihre dickste Stelle, für die hell erscheinende Lamelle folglich ihre dünnste Stelle definiert. Zur Auswertung wurden nur Martensitplatten herangezogen, die so angeschnitten waren, daß die Zwillingsebene senkrecht zur Bildebene lag.

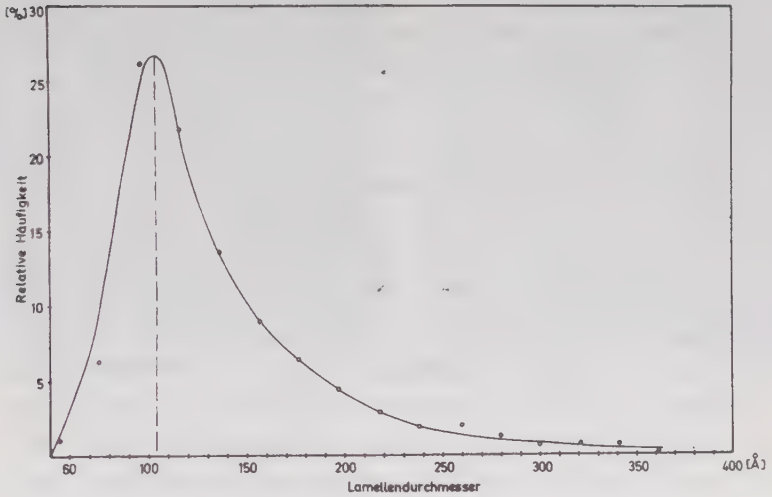

Bild 52: Verteilungskurve der Zwillingslamellendicke für sämtliche Umwandlungszwillinge

Die Ausmessung geschah mit dem Teilchenzählgerät TGZ 3 der Firma Carl Zeiss, wobei eine konstante Schrittbreite gewählt wurde. Weil die elektronenmikroskopische Vergrößerung mit einer Genauigkeit von ungefähr ± 2% angegeben werden kann (s. Tabelle 1), wird der Fehler der Lamellendurchmesser unter der Annahme, daß beim Nachvergrößern kein wesentlicher Fehler mehr auftritt, von der Genauigkeit des Teilchenzählgerätes bestimmt. Bei der gewählten Einstellung muß für die kleinen Dicken ein Fehler von ungefähr ± 25% angenommen werden, während er bei den großen Teilchen auf ungefähr ± 2% abfällt.

Innerhalb eines einzelnen Martensitkornes ergaben sich sehr unterschiedliche Werte, wobei die häufigsten Lamellendicken für alle drei

beobachteten Zwillingsmöglichkeiten für die verzwillingten und unverzwillingten Bereiche zwischen 95 Å und 115 Å lagen. Es wurde deshalb die Summenverteilungskurve (Bild 52) aller ausgemessenen Lamellendicken bestimmt. Hierbei ergab sich eine häufigste Dicke von 105 Å. Es wurden Lamellendicken bis zu einer Größe von 2000 Å beobachtet, doch deuten einige Aufnahmen darauf hin, daß diese großen "Zwillinge" aus mehreren feinen, auf den Aufnahmen nicht vollständig aufgelösten echten Zwillingen bestehen. Einige Male konnten auch Zwillingslamellen mit einer Dicke beobachtet werden, die wesentlich geringer als 100 Å war.

4.13 Der Restaustenit und seine Feinstruktur

Bei sämtlichen in Tabelle 2 aufgeführten Stählen konnte trotz unterschiedlichster Restaustenitgehalte in Durchstrahlungsaufnahmen Austenit nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Eine der wenigen, sicheren Durchstrahlungsaufnahmen eines Austenitkornes zeigt Bild 53. Es handelt sich hierbei um eine bei 170°C 8 Stunden im Muffelofen angelassene Probe von Stahl Nr. 6. Der Restaustenitgehalt wurde zu 26% gemessen. Bild 55 ist das Beugungsdiagramm des gekennzeichneten Bereiches A_8 mit einer $[12\bar{5}]_A$-Foliennormalen. Die Feinstrukturen im Austenitkorn erwiesen sich als sensitiv gegen eine Verkippung des Korns um ungefähr 8° um eine Achse senkrecht zur Foliennormalen (Bild 54). Das bedeutet, daß es sich hier um Kontraste auf Grund Bragg'scher Streuung und nicht auf Grund unterschiedlicher Dichte handelt. Die Strukturen stellen also ein Versetzungsnetzwerk und nicht Ausscheidungen im Austenitkorn dar.

Einige andere nicht vollständige Beugungsdiagramme deuten darauf hin, daß die Austenit-Martensit-Umwandlung in einer kompakten Probe dieses Stahles nach Maßgabe des Kurdjumov-Sachs-Zusammenhanges abläuft. Das bedeutet die Gleichwertigkeit folgender kristallographischer Ebenen und Richtungen:

$$\begin{aligned} (011)_M &\parallel (111)_A \\ [1\bar{1}1]_M &\parallel [10\bar{1}]_A \end{aligned} \qquad [4.7]$$

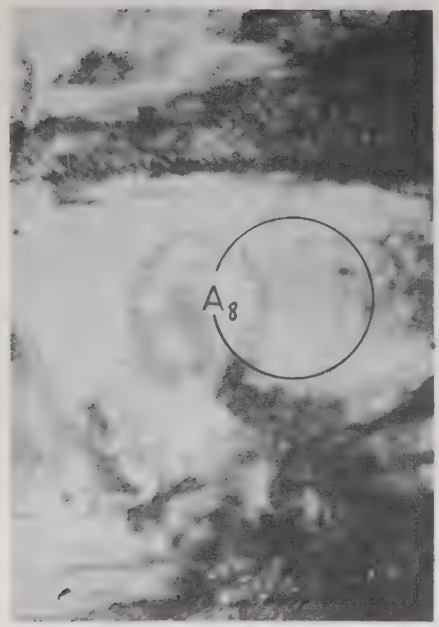

Bild 53: Durchstrahlungsaufnahme eines Austenitkornes. Die kompakte Probe wurde 8h bei 170°C angelassen.
V = 30000:1

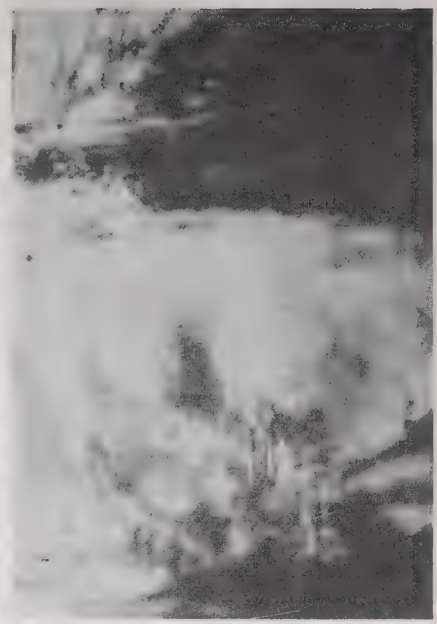

Bild 54: Stereoaufnahme zu Bild 53. Kippwinkel etwa 8°
V = 30000:1

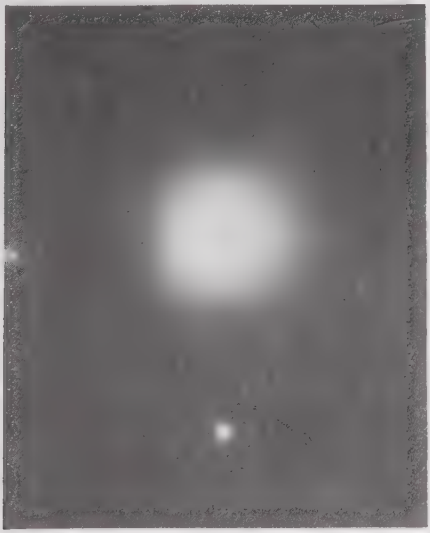

Bild 55: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 53 gekennzeichneten Bereiches A_8

Bild 56: Durchpolierter Steg einer Probe von Stahl Nr. 6
V = 1000:1

Bild 57: Durchstrahlungsaufnahme eines in der dünnen Folie umgewandelten Austenitkornes. $(112)_M$ $[1\bar{1}1]_M$-Umwandlungszwillinge der Spurrichtung t_4 V=30000:1

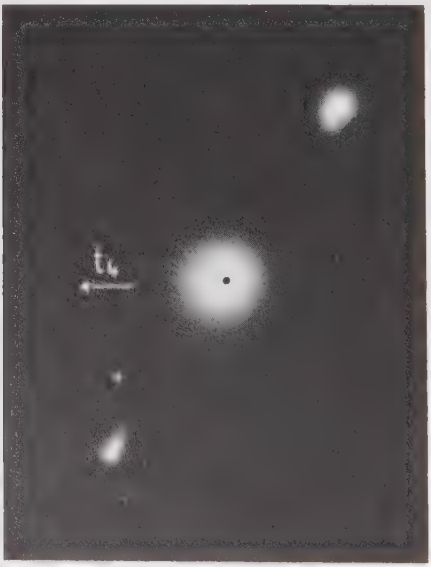

Bild 58: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 57 gekennzeichneten Bereiches A_9

Während des Dünnpolierens muß in den meisten Fällen eine Umwandlung des Restaustenits stattgefunden haben. Bei einer solchen Austenit-Martensit-Umwandlung muß wegen des größeren Volumens des Martensits eine Reliefbildung zu beobachten sein. Eine lichtmikroskopische Aufnahme von einem durchpolierten Steg (Bild 56) deutet auf die Richtigkeit dieser Annahme hin. Es wurden nun sämtliche starkgestörten Körner nach Restaustenit untersucht. Bild 57 und das dazugehörige Beugungsdiagramm (Bild 58) zeigen ein typisches Beispiel. Aus einer Vielzahl untersuchter Beugungsbilder wurde dann das in Bild 59 dargestellte Diagramm zusammengesetzt.

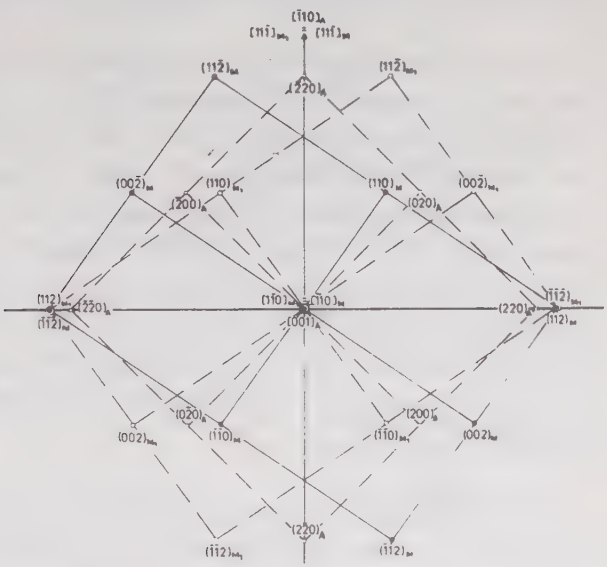

Bild 59: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 58) eines $(112)_M\,[11\bar{1}]_M$-Umwandlungszwillings mit Restaustenit. Die offenen und ausgefüllten Kreise stellen die Reflexe der Martensitzwillinge dar, die quadratischen die Austenitreflexe

Danach besteht die in Bild 57 gebeugte Martensitplatte aus feinen $(112)_M[11\bar{1}]_M$-Zwillingen mit der Spurrichtung t_4 parallel zur $[11\bar{1}]_M$-Scherrichtung. Bild 58 enthält deutlich sichtbar $\{200\}_A$-Reflexe. Aus Bild 59 kann nun der für diese Umwandlung maßgeb-

liche Orientierungszusammenhang abgelesen werden.

$$\begin{array}{l} (110)_A \parallel (112)_M \\ [\bar{1}10]_A \parallel [11\bar{1}]_M \\ [001]_A \parallel [\bar{1}10]_M \end{array} \qquad [4.8]$$

Dieser Zusammenhang stimmt nicht mit dem oben angegebenen Kurdjumov-Sachs-Zusammenhang überein.

4.2 Anlaßversuche an kompakten Proben gehärteten Wälzlagerstahles

Beim Abschrecken der Wälzlagerstähle von der Austenitisierungstemperatur können die sonst bei langsamem Wärmeentzug in der Materie sich abspielenden Diffusionsvorgänge nicht ablaufen, weil sie eine zu lange Zeit benötigen. Der durch diffusionsloses Umklappen aus dem Austenit entstehende Martensit enthält folglich eine wesentlich größere Menge Kohlenstoff gelöst, als dem Lösungsvermögen für das raumzentrierte α-Eisen entspricht. Der Kohlenstoff bedingt die beobachtete tetragonale Verzerrung des Martensits. Der Restaustenit ist, wie man dem Zustandschaubild Eisen-Kohlenstoff entnehmen kann, bei Raumtemperatur nicht beständig. Der gehärtete Wälzlagerstahl stellt also ein Gefüge dar, das sich nicht im thermodynamisch stabilen Gleichgewicht befindet.

Als Anlassen bezeichnet man ein Aufheizen des Stahles bis zu Temperaturen unterhalb 723^{o}C, des eutektoiden Umwandlungspunktes kohlenstoffhaltigen Eisens. Hierbei findet ein diffusionsbedingter Übergang zu einem thermodynamisch stabileren Zustand statt. Üblicherweise werden drei Anlaßstufen unterschieden. In der ersten Anlaßstufe bei Temperaturen ungefähr unterhalb 200^{o}C scheidet sich aus dem Martensit ε-Karbid aus, das etwa der Zusammensetzung Fe_2C entspricht. Diese Umwandlung erfolgt nach KURDJUMOV und LYSSAK (22) diskontinuierlich, wobei eine Martensitmatrix mit ungefähr 0,25% Kohlenstoff übrig bleibt (23). Das ε-Karbid ist keine stabile Phase, sondern geht beim Anlassen bei höheren Temperaturen oder bei niedrigen Temperaturen nach längeren Zeiten in Zementit über. Das wird

als dritte Anlaßstufe bezeichnet. Zwischen beiden Stufen liegt die als zweite Anlaßstufe bezeichnete Umwandlung des Restaustenits. Es soll hierbei besonders darauf hingewiesen werden, daß diese drei Stufen nicht an bestimmte Temperaturintervalle gebunden sind, sondern zeit- und temperaturabhängig sind und von Legierung zu Legierung variieren.

Tabelle 3: Anlaßserien und Anlauffarben

Stahl Nr.	Anlaßbehandlung Anlaßtemp. [°C]	Anlaßzeit [h]	Anlauffarbe
6	100	500; 1000	Dunkelbraun
6	120	120; 500; 1000;	Dunkelbraun Rostbraun
6	150	48 144	Rostbraun Leicht violett
6	170	1/2; 1; 2; 4; 8; 24; 168	Nach 1h leicht bräunlich; nach 168h tiefviolett
3	170	1/2; 1; 4; 24;	Nach 4h leicht bräunlich. Färbung ist immer schwächer als bei gleicher Anlaßbehandlung bei Stahl Nr. 6
2	170	1/2; 4; 24	Intensität der Färbung liegt zwischen Stahl Nr. 3 und 6
6	200	1; 3; 24	Nach 1h bräunlich. Gang wie bei übrigen Versuchen.
4	220	20 min	

In dieser Arbeit sollten nun kompakte Proben bei verschiedenen Temperaturen unterhalb 220°C verschieden lang angelassen werden (Tabelle 3). Anschließend sollte in Durchstrahlung die Art der Ausscheidungsteilchen, ihr Einfluß auf die umgebende Grundmatrix und der kristallographische Orientierungszusammenhang mit dem Matrixgitter untersucht werden. Sämtliche Anlaßversuche wurden in einem Muffelofen ohne Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Proben wurden in den schon auf die ge-

wünschte Anlaßtemperatur aufgeheizten Ofen eingelegt und nach Beendigung an Luft abkühlen lassen. Die Genauigkeit der eingestellten Ofentemperatur ist besser als $\pm 5^{\circ}C$.

Bei der Anlaßserie für Stahl Nr. 3 und 6 bei $170^{\circ}C$ mußten beim anschließenden Abätzen der Proben auf eine Dicke von ungefähr 0,1 mm in dem angegebenen Ätzbad (s. S. 17) bei $60^{\circ}C$ besonders nach 1/2- und 1-stündigem Anlassen Abdünnzeiten bis zu 24h in Kauf genommen werden. Diese Abdünnzeiten sanken bei den mittleren Anlaßzeiten auf ungefähr 1 1/2h ab und stiegen zu den langen Anlaßzeiten hin wieder an. Deshalb wurden die Proben von Stahl Nr. 2 für die Anlaßserie bei $170^{\circ}C$ vorher auf 0,1 mm Dicke abgedünnt.

4. 21 Identifizierung der einzelnen Ausscheidungsteilchen und ihre kristallographischen Eigenschaften

Erste Anlaßstufe

Bild 62 zeigt eine typische Aufnahme eines bei $100^{\circ}C$ 1000 Stunden angelassenen Martensitkornes. Auffällig ist die Vielzahl von feindispersen Teilchen, die meist von schwächeren diffusen Kontrasten umgeben sind. Das dem gekennzeichneten Bereich A_{10} entsprechende Beugungsdiagramm war nicht ganz vollständig, doch konnten Reflexe beobachtet werden, die nicht ins Martensitgitter einzuordnen waren. Unter der Annahme, daß es sich hierbei um ausgeschiedene ε-Karbidteilchen handelt, konnte gute Übereinstimmung gefunden werden. ε-Karbid kann durch ein hexagonales Gitter mit den Konstanten a=2,73 Å und c=4,33 Å (24) beschrieben werden.

Weil bei diesen niedrigen Anlaßtemperaturen eine große Verrückung oder gar Diffusion der auf Gitterplätzen sitzenden Eisenatome nicht stattfindet, muß zwischen dem tetragonalen Martensitgitter und dem hexagonalen ε-Karbidgitter ein Orientierungszusammenhang bestehen, der durch die stabile Lage der Eisenatome bestimmt wird. Bild 60 zeigt eine Martensitzelle als ein verzerrtes hexagonales Gitter. Die angegebenen Winkel wurden für einen Martensit mit 1% Kohlenstoff

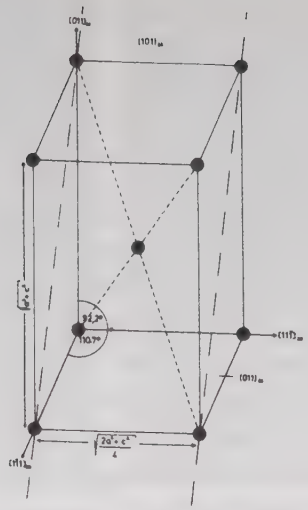

Bild 60: Das Martensitgitter als verzerrte hexagonale Elementarzelle

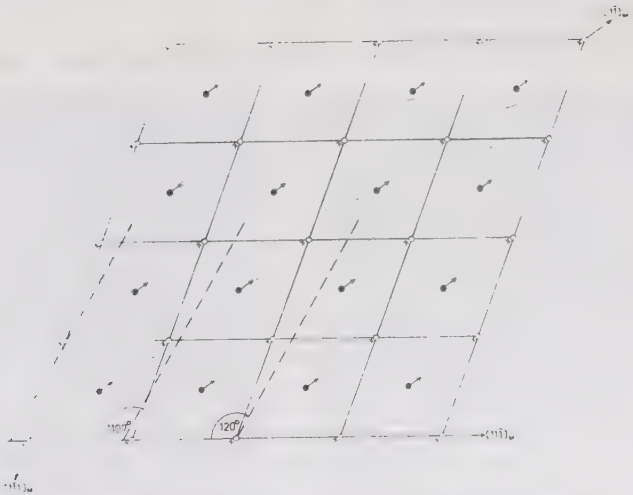

Bild 61: Projektion der verzerrten hexagonalen Martensitzelle (durchgezogene Linien) auf die $(011)_M$-Ebene. Atome in der Zeichenebene (ausgefüllte Kreise), Atome in Ebenen darüber und darunter (offene Kreise und Kreuze). Übergang zu einer hexagonal dichtesten Kugelpackung (gestrichelte Linien) durch eine Scherung und kleine Atomverrückungen (offene gestrichelte Kreise)

berechnet. Hieraus läßt sich folgender Orientierungszusammenhang ablesen.

$$(101)_M \parallel (101)_\varepsilon$$
$$(011)_M \parallel (001)_\varepsilon \qquad [4.9]$$

In Bild 61 ist daraus die Bildung einer hexagonal dichtesten Kugelpackung als eine Scherung des Martensitgitters dargestellt, die von kleinen Atomverrückungen in der $[01\bar{1}]_M$-Richtung auf alternierenden $(011)_M$-Ebenen begleitet ist. Das Wachstum der ε-Karbidteilchen wird durch die Diffusion der auf Zwischengitterplätzen in Martensit sitzenden Kohlenstoffatome bestimmt. Der hierzu nötige Keimbildungsprozess wird stattfinden können, weil die Atomverrückungen klein sind. Daß ein bestimmter Orientierungszusammenhang zwischen Martensit und ε-Karbid auftritt, beweist schon die Tatsache, daß bei der Beugung des in Bild 62 gekennzeichneten Bereiches diskrete ε-Karbidreflexe und nicht Ringe zu beobachten sind.

Im folgenden soll nun dieser Orientierungszusammenhang bestimmt werden. Bild 63 zeigt eine entsprechend dem Zwillingszusammenhang [4.5] verzwillingte Martensitplatte, die bei 120°C 500 Stunden angelassen wurde. Bild 64 ist das dem gekennzeichneten Bereich A_{11} entsprechende Beugungsdiagramm, das zur besseren Übersicht in Bild 66 nochmals gezeichnet und indiziert wurde. Dieses Diagramm wurde analog der früher angegebenen Methode (s. S. 39) ausgewertet. Die an 25 Martensitkörnern gemessenen Richtungen der Basisachsen des ε-Karbidgitters wurden in eine stereographische Projektion des Martensitgitters eingetragen (Bild 67). Es ergab sich für diese Umwandlung folgende Transformationsmatrix.

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_\varepsilon = \begin{pmatrix} 0{,}8238 & \overline{0{,}3854} & 0{,}4080 \\ 0{,}9135 & 0{,}3145 & \overline{0{,}2962} \\ \overline{0{,}0270} & 0{,}7095 & 0{,}7050 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M \qquad [4.10]$$

Der Übergang vom kubischen zum hexagonalen Gitter kann nicht durch eine orthogonale Transformation beschrieben werden, was auch aus der experimentell gefundenen Transformationsmatrix hervorgeht.

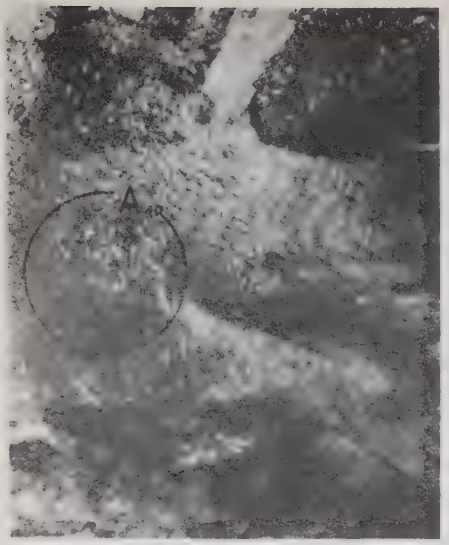

Bild 62: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 1000h/100°C V = 30000:1

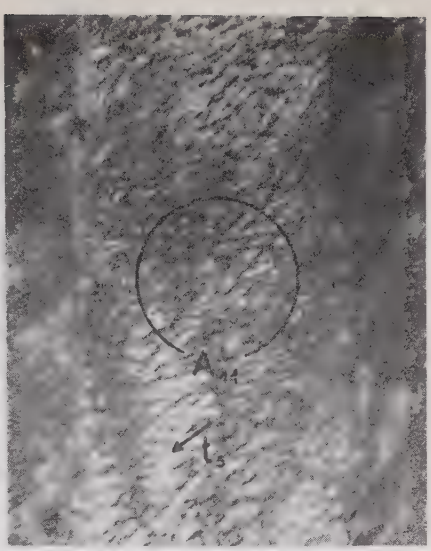

Bild 63: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 500h/120°C Ausgeschiedene ε-Karbidteilchen der Spurrichtung t_5 V = 30000:1

Bild 64: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 63 gekennzeichneten Bereiches A_{11}

Bild 65: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 500h/120°C V = 30000:1

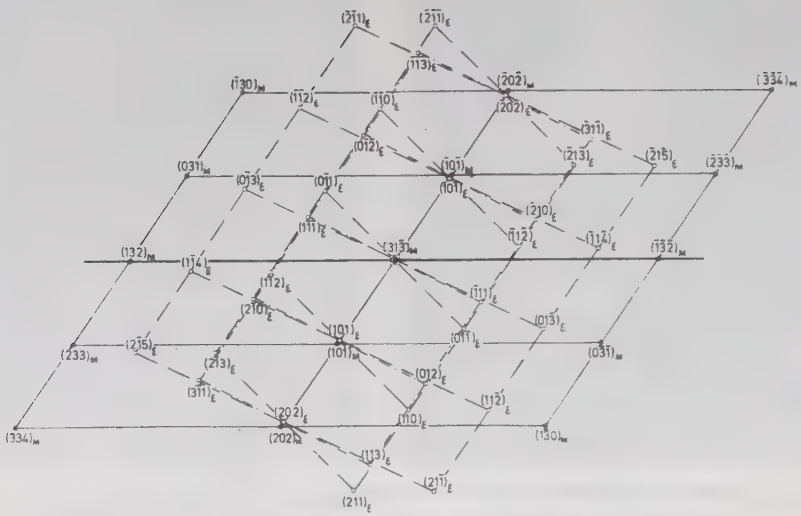

Bild 66: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 64) mit Martensitreflexen (ausgefüllte Kreise) und ε-Karbidreflexen, die den Orientierungszusammenhängen [4.10] (offene Kreise) und [4.12] (Quadrate) entsprechen

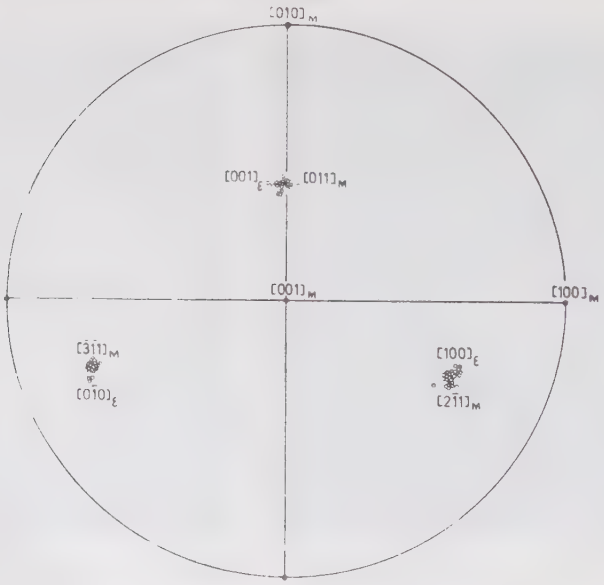

Bild 67: Die gemessenen Lagen der Basisachsen $\langle 100 \rangle_\varepsilon$ (offene Kreise) im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

Dieser Zusammenhang entspricht dem oben geforderten und von JACK (24) gefundenen Orientierungszusammenhang.

Oft können auf ein und demselben Beugungsdiagramm mit nur einer Martensitzelle ε-Karbidzellen beobachtet werden, deren Zusammenhang nicht durch die oben gefundene Transformationsmatrix beschrieben werden kann (s. Bild 66 mit ▫gekennzeichnete ε-Karbidreflexe). Die Transformationsmatrix ist äquivalent der Beziehung:

$$\begin{aligned}(\bar{1}0\bar{1})_M &\parallel (101)_\varepsilon \\ (0\bar{1}\bar{1})_M &\parallel (001)_\varepsilon\end{aligned} \qquad [4.11]$$

Für diese Matrix ergaben sich experimentell folgende Werte:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_\varepsilon = \begin{pmatrix} \overline{0,8472} & 0,3585 & \overline{0,3945} \\ 0,0335 & 0,7260 & \overline{0,6756} \\ 0,0660 & \overline{0,6770} & \overline{0,7380} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_M \qquad [4.12]$$

Sie ist folglich kristallographisch mit dem Zusammenhang [4.10] gleichwertig.

Die ε-Karbidteilchen haben ein sehr kleines Dicke-Länge-Verhältnis, was bei allen untersuchten Martensitkörnern beobachtet wurde. Eine Analyse der Spurrichtungen t_5 ist in Bild 68 in einer stereographischen Projektion der Martensitmatrix dargestellt. Als Spurrichtung wurde die große Achse des ε-Karbidteilchens definiert. Ihre Festlegung ist manchmal schwierig, weil die Teilchen gewellt und oft nur schwer von den sie umgebenden diffusen Kontrasten zu unterscheiden sind.

Von den 41 ausgemessenen Spurrichtungen liegen 24 bis auf Abweichungen von $\pm 8^\circ$ auf einem Großkreis, der die $(101)_M$-Ebene darstellt. Ein Häufungspunkt ist für die $[\bar{1}01]_M$-Richtung zu beobachten. Die übrigen Spurrichtungen streuen sehr stark und lassen sich nicht zu einem Großkreis vereinigen. Aus der Morphologie der ε-Karbidteilchen auf den Hellfeldaufnahmen darf die Spurrichtung als Hauptwachstumsrichtung angesehen werden. Die ε-Karbidteilchen besitzen also keine einheitliche Ebene mit einer maximalen Wachstumsgeschwindigkeit und erst recht keine einheitliche Hauptwachstumsrichtung. Viele

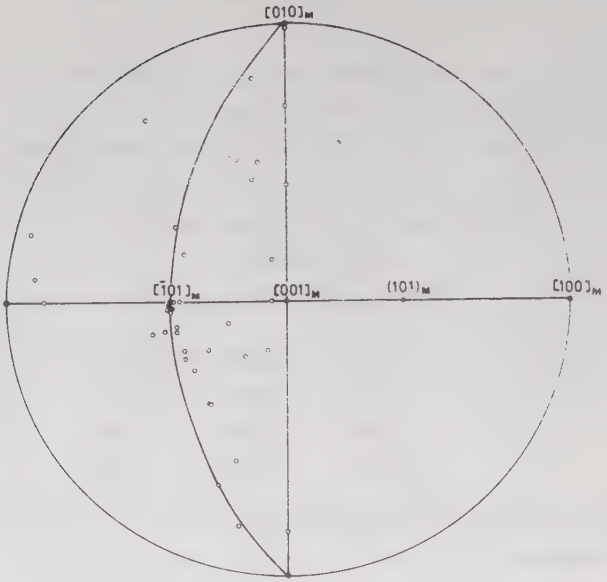

Bild 68: Gemessene Spurrichtungen der ε-Karbidausscheidungen (offene Kreise) im kompakten Material im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

ε-Karbidteilchen wachsen bevorzugt in der $(101)_M$-Ebene, die nach dem Orientierungszusammenhang eine Kohärenzebene mit dem Grundgitter darstellt. Innerhalb dieser Ebene darf die $[\bar{1}01]_M$-Richtung als Hauptwachstumsrichtung gelten. Bei allen Anlaßserien bis einschließlich 150°C konnten nur ε-Karbidausscheidungen gefunden werden. Die Messungen wurden jeweils an einem einzelnen Martensitkorn durchgeführt, wobei bei allen Serien neben angelassenen auch nicht angelassene Körner beobachtet wurden. Die gefundene unterschiedliche Verzwillingung der Martensitnadeln beeinflußt nicht die kristallographischen Eigenschaften des ε-Karbids.

Außer den ε-Karbidteilchen enthaltenden Martensitkörnern konnten noch welche beobachtet werden, deren Feinbereichsbeugungsdiagramme keine Ausscheidungsreflexzellen sondern zwei diffuse Ringe zeigen.

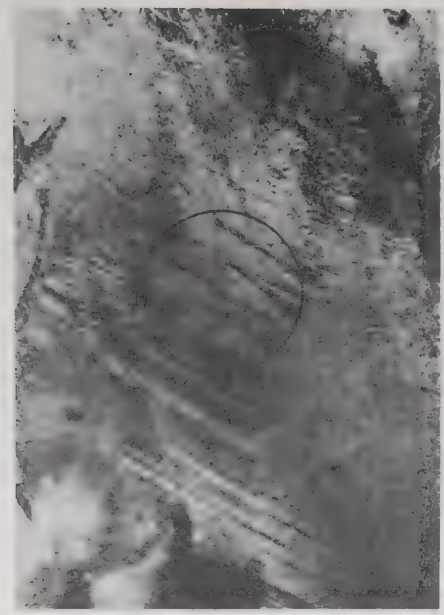

Bild 69: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 1/2h/170°C V = 30000:1

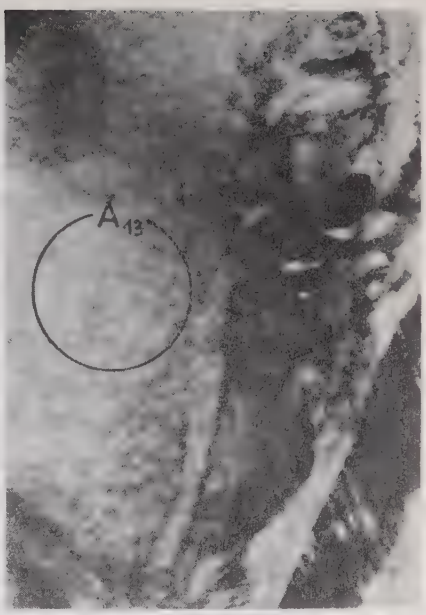

Bild 70: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 1h/170°C V = 30000:1

Bild 71: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 70 gekennzeichneten Bereiches A_{13}

Bild 65 stellt ein hierfür typisches Martensitkorn dar. Auffällig ist bei all diesen Körnern ein besonders ausgeprägtes Versetzungsnetzwerk. Den beiden Ringen entsprachen folgende Netzebenenabstände: $d_1=2,03_5$ Å und $d_2=1,16_5$ Å. Die Ringe konnten bei nicht angelassenen Proben nicht beobachtet werden.

Erste und dritte Anlaßstufe bei einer Anlaßtemperatur von 170°C
Die in der ersten Anlaßstufe stattfindende ε-Karbidausscheidung führt nicht zu einem thermodynamisch stabilen Zustand, weil der verbleibende Martensit immer noch viel mehr Kohlenstoff gelöst enthält, als dem Lösungsvermögen des α-Eisens entspricht. In der dritten Anlaßstufe scheidet sich auf Kosten des Martensit-ε-Karbid-Gefüges der ersten Anlaßstufe Zementit aus. Über den Kohlenstoffgehalt der verbleibenden Grundmasse sind keine verläßlichen Untersuchungen bekannt. Es sollte nun bei einer Temperatur von 170°C das Durchlaufen der ersten Anlaßstufe und ihr Übergang in die dritte Anlaßstufe beobachtet werden.

Bild 69 zeigt ein Martensitkorn, das 1/2 Stunde angelassen wurde. Das den Bereich A_{12} entsprechende Beugungsdiagramm zeigt keine auf Ausscheidungen hindeutende Reflexe. Typisch ist die feine Körnung der verzwillingten Martensitnadel. Nach einer 1-stündigen Anlaßdauer können viele sehr feine, nadelige Ausscheidungsteilchen beobachtet werden (Bild 70). Die Teilchengrenzen können auf Grund der umgebenden diffusen Kontraste nicht sicher festgelegt werden. Auf dem dazugehörigen Beugungsdiagramm (Bild 71), das dem Bereich A_{13} entspricht, werden die Ausscheidungsteilchen als ε-Karbid mit dem oben angegebenen Orientierungszusammenhang [4.10] identifiziert. Die ε-Karbidteilchen haben sich also kohärent ausgeschieden, wobei die auf dem Beugungsdiagramm sichtbare Streifung in Richtung von $\{110\}_M$-Ebenennormalen eine Verzerrung des Grundgitters in diesen Richtungen beweisen. Sie kann durch die unterschiedlichen Netzebenenabstände für die Kohärenzebenen erklärt werden. Es gilt unter der Annahme eines Kohlenstoffgehalts von 0,25% im verbleibenden Martensit: $d_{(101)_M}=2,03$ Å und $d_{(101)_\varepsilon}=2,076$ Å. Diese Ver-

zerrung bedingt die auf der Hellfeldaufnahme sichtbaren diffusen Kontraste, die die Teilchen umgeben. Sie entstehen auf Grund Bragg'scher Streuung und sind sensitiv gegen Verkippung der Folie um eine Achse senkrecht zur Foliennormalen. Dieses Kriterium soll im folgenden zur Identifizierung von Ausscheidungsteilchen auf Hellfeldaufnahmen mitbenutzt werden.

Sehr schön sind diese diffusen Kontraste auf dem Stereopaar (Bild 72 und 73) nach 2-stündiger Anlaßzeit zu beobachten. Außerdem tritt in dem untersuchten Martensitkorn eine sehr gut ausgeprägte Extinktionslinie auf, die auf eine Folienkrümmung zurückzuführen ist. Nach dieser Anlaßzeit zeigen fast alle Körner ε-Karbidausscheidungen, was auf dem bei 14000-facher Vergrößerung aufgenommenen Stereopaar (Bild 74 und 75) deutlich zu sehen ist. Die schon oben beschriebene Zwillingsstruktur (s. S. 48) mit aufeinander senkrecht stehenden Zwillingslamellen ist also eine Struktur, die nicht erst beim Elektropolieren in der dünnen Folie entsteht, sondern dem kompakten Material zuzuordnen ist. Daß die beobachtete Zwillingsstreifung der Umwandlungstheorie entsprechend auf Bragg'scher Streuung beruht, zeigen die auf den Bildern 76 und 77 nach 4-stündiger Anlaßzeit beobachteten Martensitkörner. Diese Umwandlungszwillinge gehören zum Typ [4.4]. Die ε-Karbidteilchen haben sich gemäß dem Orientierungszusammenhang [4.10] gebildet. Der Restaustenitgehalt wurde bei dieser Probe zu 31% bestimmt (25). Bild 78 und 79 zeigen ein sehr stark gestörtes verzwillingtes Martensitkorn [4.4] ohne Ausscheidungen. Das dem gekennzeichneten Bereich A_{14} entsprechende Beugungsdiagramm (Bild 80) zeigt eine sehr starke Reflexaufspaltung, die durch eine starke Tetragonalität zu erklären ist. Aus röntgenographischen Messungen kann nach dieser Anlaßbehandlung keine Tetragonalität beobachtet werden. Das untersuchte Martensitkorn stellt also ein in der dünnen Folie umgewandeltes Austenitkorn dar, wobei sich das Beugungsdiagramm in den angegebenen Umwandlungsvorgang einordnen läßt.

Nach 8-stündiger Anlaßzeit konnten neben den ε-Karbidausscheidungen

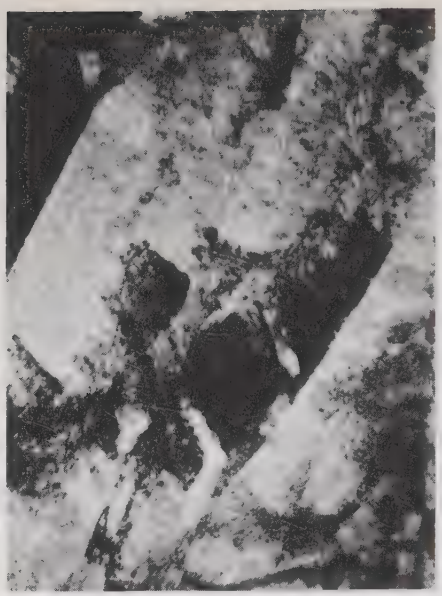

Bild 72: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 2h/170°C
V = 30000:1

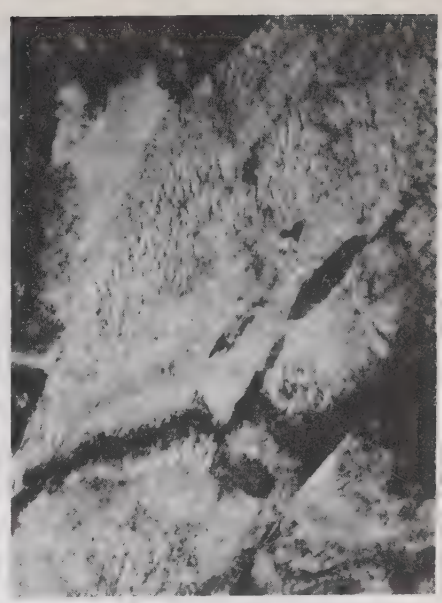

Bild 73: Stereoaufnahme zu Bild 72. Kippwinkel etwa 7°
V = 30000:1

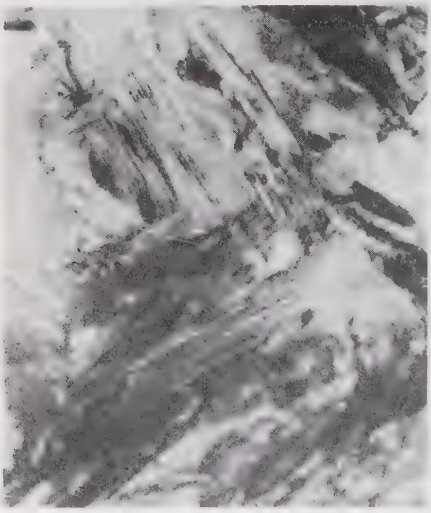

Bild 74: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 2h/170°C
V = 14000:1

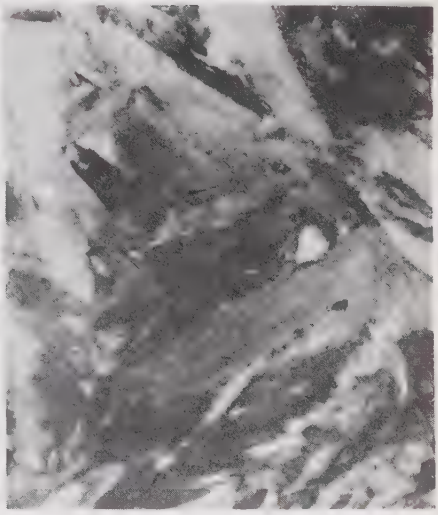

Bild 75: Stereoaufnahme zu Bild 74. Kippwinkel etwa 10°
V = 14000:1

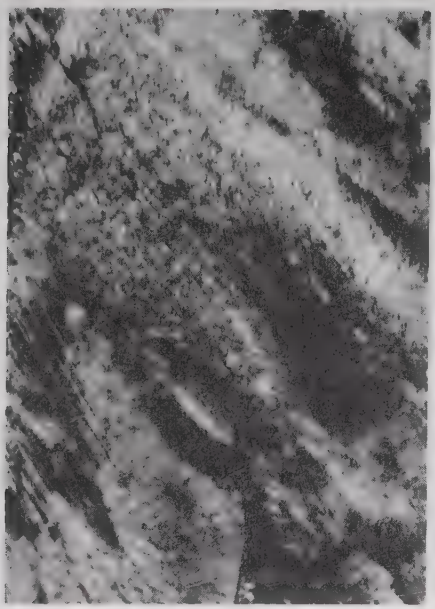

Bild 76: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 4h/170°C V = 30000:1

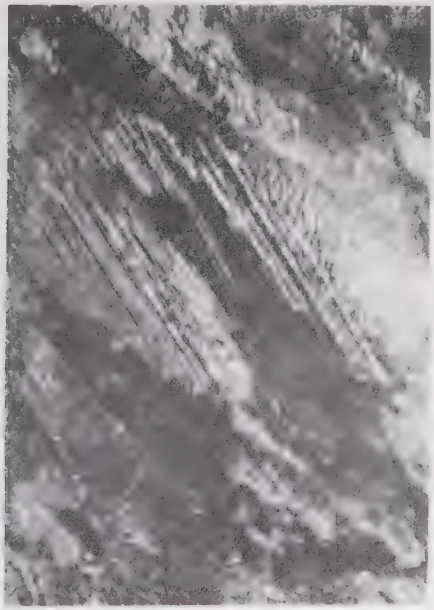

Bild 77: Stereoaufnahme zu Bild 76. Kippwinkel etwa 8°. V = 30000:1

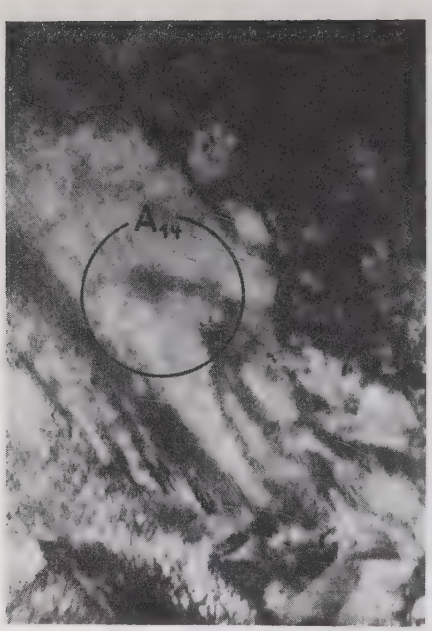

Bild 78: Durchstrahlungsaufnahme eines in der dünnen Folie umgewandelten Austenitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 4h/170°C. V = 30000:1

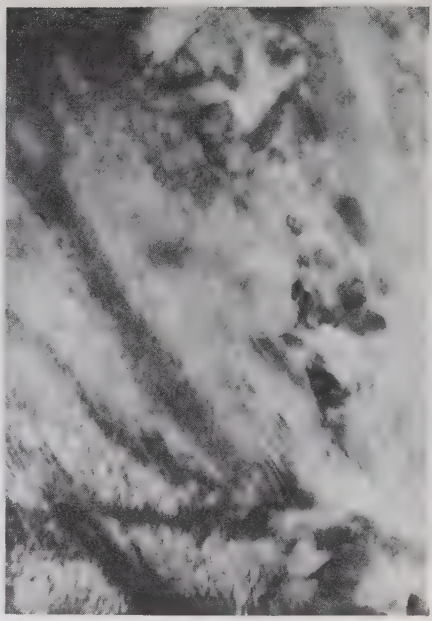

Bild 79: Stereoaufnahme zu Bild 78. Kippwinkel etwa 6°

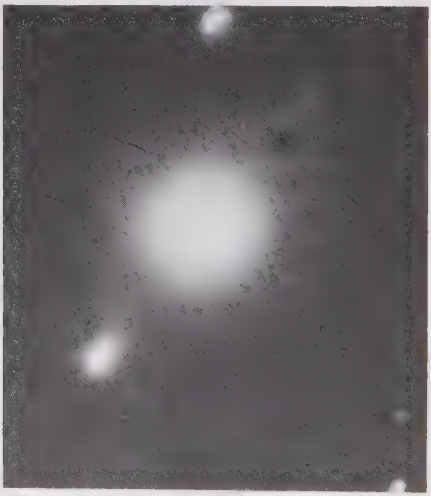

Bild 80: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 78 gekennzeichneten Bereiches A_{14}

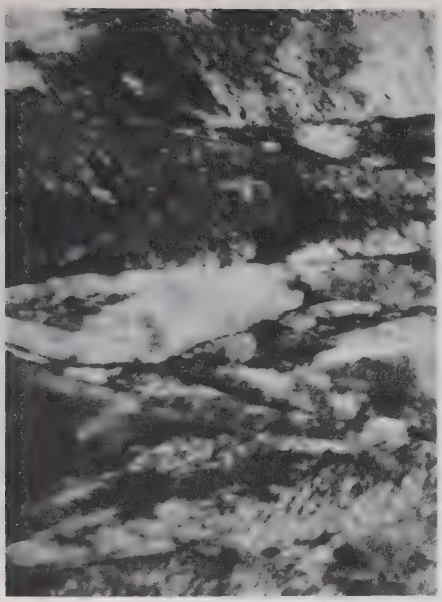

Bild 81: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 8h/170°C V = 30000:1

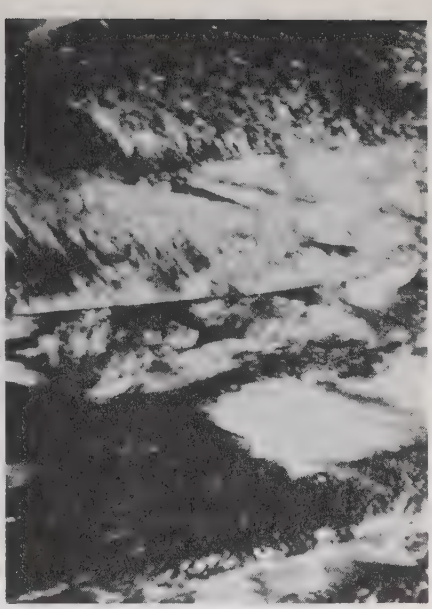

Bild 82: Stereoaufnahme zu Bild 81. Kippwinkel etwa 10° V = 30000:1

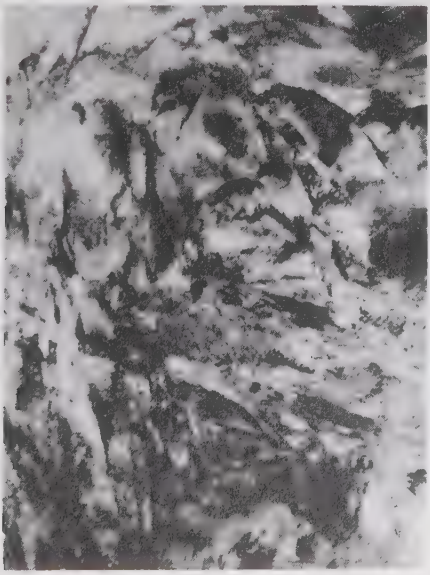

Bild 83: Durchstrahlungsaufnahme. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 8h/170°C V = 14000:1

Bild 84: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 168h/170°C V = 30000:1

Bild 85: Stereoaufnahme zu Bild 84 Kippwinkel etwa 10° V = 30000:1

Bild 86: Feinbereichsbeugungsdiagramm des in Bild 84 gekennzeichneten Bereiches A_{15}

Bild 87: Durchstrahlungsaufnahme eines Martensitkornes. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 168h/170°C V = 30000:1

neue Ausscheidungen in Richtung der Zwillingsebenenspur beobachtet werden (Bild 81 und 82), die meist von den Korngrenzen ausgehend wachsen, wie die Übersichtsaufnahme (Bild 83) deutlich zeigt. Auf den Feinbereichsbeugungsdiagrammen konnte für diese Teilchen keine komplette Reflexzelle beobachtet werden, doch können diese Reflexe unter der Annahme einer Zementitausscheidung eingeordnet werden. Zementit wird durch ein rombisches Gitter mit den Konstanten a=4,52 Å, b=5,08 Å und c=6,73 Å beschrieben. Es handelt sich um ein kohlenstoffärmeres Eisenkarbid der Zusammensetzung Fe_3C.

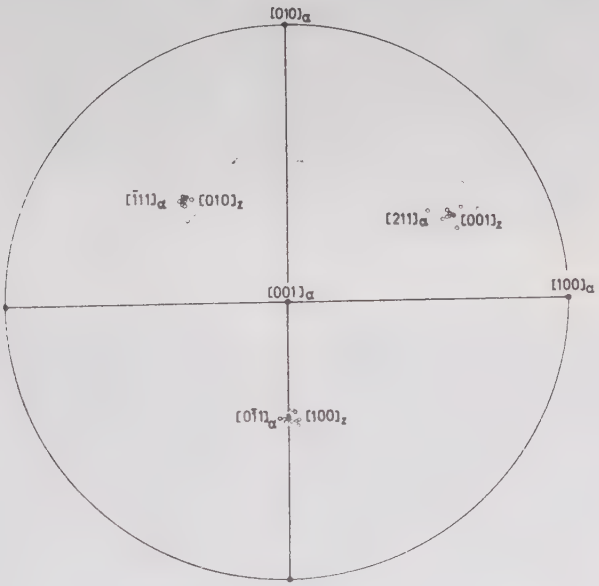

Bild 88: Die gemessenen Lagen der Basisachsen $\langle 100 \rangle_Z$ (offene Kreise) im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

Nach 24-stündiger Anlaßzeit haben diese Ausscheidungen auf Kosten des ε-Karbides zugenommen und können nach 168-stündigem Anlassen auf dem zu den Bildern 84 und 85 gehörigen Beugungsdiagramm (Bild 86) eindeutig als Zementitausscheidungen mit einer Hauptwachs-

tumsrichtung in der Richtung der Zwillingsebenenspur identifiziert werden. Sie sind analog den ε-Karbidausscheidungen von diffusen Kontrasten umgeben, die sensitiv gegen eine Verkippung um eine Achse senkrecht zur Foliennormalen sind. Das Grundgitter wird also auch bei dieser Ausscheidung eine Verzerrung auf Grund zu erwartender Kohärenzbedingungen mit den Ausscheidungsteilchen erfahren. Das Beugungsdiagramm wurde zur besseren Übersicht in Bild 89 nochmals gezeichnet und indiziert. Auf Bild 87 kann ε-Karbid und Zementit nebeneinander in einem Korn beobachtet werden. Das rombische Gitter des Zementit muß analog dem hexagonalen Gitter des ε-Karbids aus dem Grundgitter des Martensits aufgebaut werden. Es muß also auch für diese Ausscheidung eine ganz bestimmte Übergangsmatrix existieren. Dazu werden die Beugungsdiagramme analog früher ausgewertet und die Pole der Basisachsen des Zementits in einer stereographischen Projektion des Grundgitters dargestellt (Bild 88).

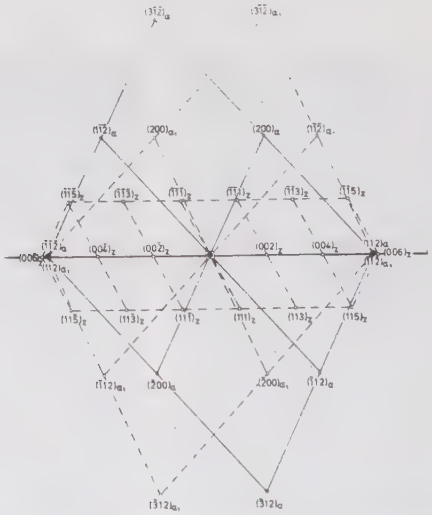

Bild 89: Indiziertes Beugungsdiagramm (s. Bild 86) eines Martensitzwillings (offene und ausgefüllte Kreise) des Orientierungszusammenhanges [4.4] mit Zementitreflexen (Quadrate)

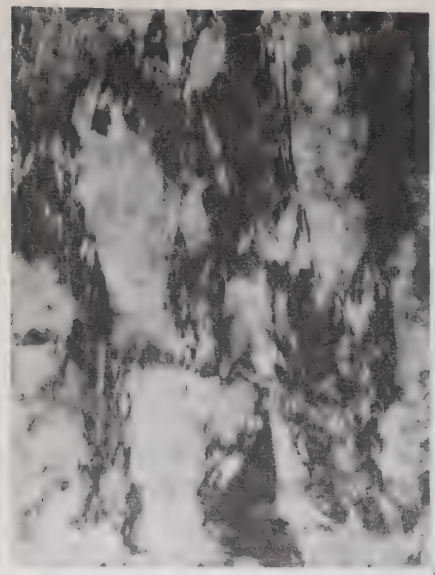

Bild 90: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 2. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 1/2h/170°C
V = 14000:1

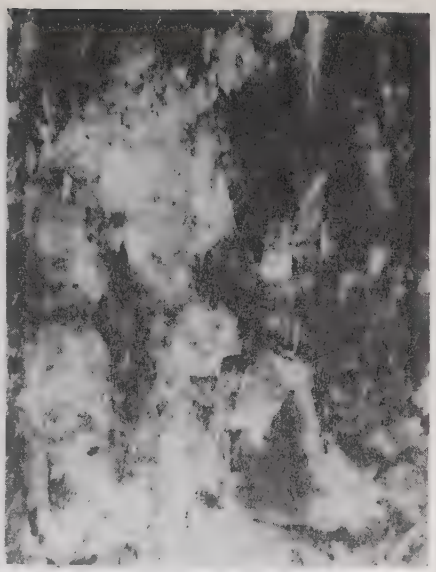

Bild 91: Stereoaufnahme zu Bild 90. Kippwinkel etwa 10°
V = 14000:1

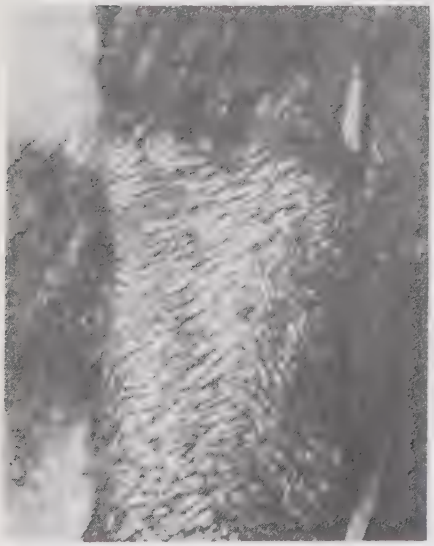

Bild 92: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 2. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 4h/170°
V = 30000:1

Bild 93: Stereoaufnahme zu Bild 92. Kippwinkel etwa 10°
V = 30000:1

Für diesen Übergang konnte folgende Transformationsmatrix gefunden werden:

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_Z = \begin{pmatrix} 0{,}0145 & \overline{0{,}7140} & 0{,}6967 \\ \overline{0{,}5568} & 0{,}5592 & 0{,}6000 \\ 0{,}8124 & 0{,}4253 & 0{,}3875 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_\alpha \qquad [4.13]$$

Dieser Orientierungszusammenhang entspricht dem von PITSCH und SCHRADER (26) gefundenen Zusammenhang. Es gilt also:

$$\begin{aligned} (211)_\alpha &\parallel (001)_Z \\ [0\bar{1}1]_\alpha &\parallel [100]_Z \\ [\bar{1}11]_\alpha &\parallel [010]_Z \end{aligned} \qquad [4.14]$$

Die Zementitausscheidung findet also in der Zwillingsebene des Martensits statt mit der b-Achse parallel zur $[\bar{1}11]_M$-Scherrichtung [4.4]. ANDREWS (27) benutzte die Gitterkonstante des α-Eisens, um die drei Längen im α-Eisen zu berechnen, die gemäß dem Orientierungszusammenhang den drei Achsenabschnitten des Zementits entsprechen. Hierbei ergaben sich für die $[0\bar{1}1]_\alpha$ - bzw. $[\bar{1}11]_\alpha$ -Richtung Aufweitungen von 11,6% bzw. 2,5% und für die zu der diese beiden Richtungen enthaltende Ebene senkrechte $[211]_\alpha$-Richtung eine Stauchung von 4%. Die verhältnismäßig geringe Verzerrung in der $[\bar{1}11]_\alpha$ -Richtung erklärt diese als Hauptwachstumsrichtung. Für die beiden anderen Martensitzwillinge [4.5] und [4.6] konnte die Zementitausscheidung wegen ihres seltenen Auftretens nicht beobachtet werden. Neben diesem Orientierungszusammenhang sind in der Literatur noch andere von ISAICHEW (28) und BAGARYATSKII (29) angegeben worden, die aber mit den hier benutzten Untersuchungsmethoden nicht getrennt werden konnten.

Ähnliche Verhältnisse konnten bei den Anlaßversuchen von Stahl Nr. 2 beobachtet werden. Bild 90 und 91 zeigen die feinkörnige Struktur innerhalb der einzelnen Martensitkörner nach 1/2-stündigem Anlassen bei 170°C. Ausgeprägte ε-Karbidausscheidungen sind in Bild 92 und 93 nach 4-stündigem Anlassen und auf Bild 94 und 95 nach 24-stündiger Anlaßzeit zu sehen. Zementitausscheidungen konnten bei dieser

Bild 94: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 2. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 24h/170°C V = 30000:1

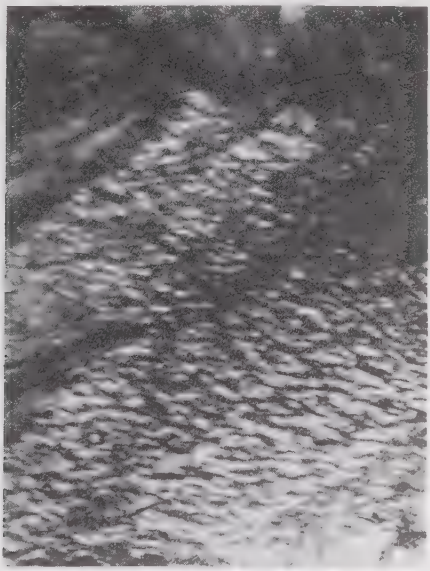

Bild 95: Stereoaufnahme zu Bild 94. Kippwinkel etwa 2°
V = 30000:1

Serie nicht sicher nachgewiesen werden. Das Auftreten der einzelnen Anlaßstufen ist also hier zu längeren Zeiten hin verschoben.

Bei Stahl Nr. 3 laufen die Ausscheidungsvorgänge noch langsamer ab, wie die Bilder 96 und 97 nach 4-stündigem und 24-stündigem Anlassen zeigen. Nach 168-stündigem Anlassen (Bild 98) wurden einige Male Zementitausscheidungen beobachtet.

Bei einer Anlaßtemperatur von 200°C konnte für Stahl Nr. 6 der Übergang von ε-Karbid- zu Zementitausscheidungen schon nach 3-stündigem Anlassen nachgewiesen werden.

4.3 Anlaßversuche im Elektronenmikroskop mit Hilfe einer Objektheizeinrichtung

Wie bei der Austenit-Martensit-Umwandlung auf Grund von Behinderungen ein Unterschied zwischen den kristallographischen Orientierungszusammenhängen besteht, je nach dem ob die Umwandlung im kompakten Material oder in der dünnen Folie abläuft, so sollte nun untersucht werden, ob solche Unterschiede auch beim Anlassen auftreten. Zudem konnte hierbei eine Beobachtungsmöglichkeit des Wachstums eines einzelnen Ausscheidungsteilchens und des Übergangs von ε-Karbid zu Zementit erwartet werden. Dazu wurden durchstrahlbare Folien der Stähle Nr. 2, 3 und 6 in der Objektheizpatrone (s. S. 25) angelassen. Die Anlaßtemperaturen wurden zwischen 120°C und 350°C variiert. Die Anlaßzeiten betrugen zwischen 1/2 Stunde und 20 Stunden. Zu der auf dem Leistungsmeßgerät mit Hilfe der Eichkurve (s. S. 27) eingestellten Anlaßtemperatur kommt noch eine Temperaturerhöhung auf Grund der Energieverluste der Abbildungselektronen in der Stahlfolie. Sie ergab sich bei Benutzung einer von LEISEGANG (18) angegebenen Formel als vernachlässigbar klein für die hier gewählten Mikroskopierbedingungen. Experimentelle Werte für die Temperaturerhöhung in Stahlfolien durch Elektronenbestrahlung sind nicht bekannt, doch deuten Messungen von STOJANOWA und BELAWZEWA (30) an 800 Å dicken aufgedampften Metallschichten auf die Richtigkeit der hier vorgenommenen Abschätzung hin.

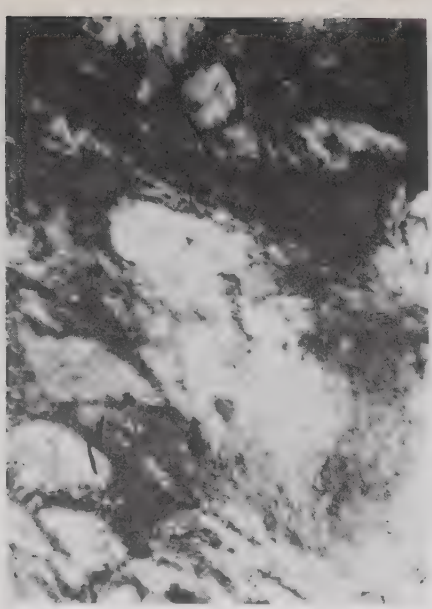

Bild 96: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 3. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 4h/170°C
V = 30000:1

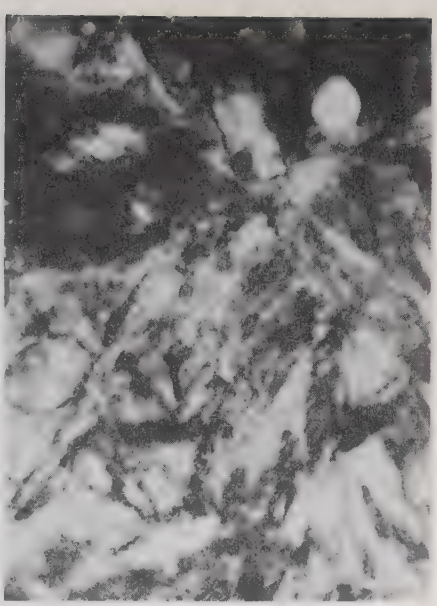

Bild 97: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 3. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 24h/170°C
V = 30000:1

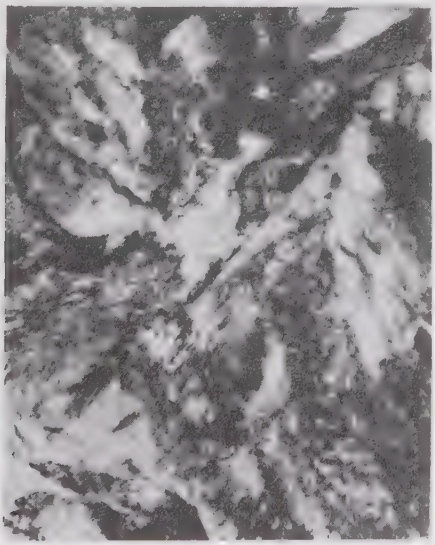

Bild 98: Durchstrahlungsaufnahme von Stahl Nr. 3. Anlaßbehandlung der kompakten Probe: 168h/170°C
V = 30000:1

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden zunächst ohne Unterbrechung des Heizvorganges angefertigt. Mit Messungen wurde jeweils nach Beendigung der Aufheizzeit begonnen. Bei diesen Serien konnten nur einmal scharfe Aufnahmen erzielt werden. Das wurde auf elektrische Störfelder zurückgeführt, die trotz der bifilaren Wicklung der Heizwendel während des Anlaßversuches auftreten. Es wurden deshalb nur die dazugehörigen Feinbereichsbeugungsdiagramme ausgewertet. Die Ergebnisse waren die gleichen wie bei den Anlaßversuchen an der kompakten Probe. Bei niedrigen Temperaturen oder kurzen Anlaßzeiten wurden diffuse Ringe beobachtet, die den oben angegebenen Netzebenenabständen (s. S. 72) entsprachen. Daneben traten ε-Karbidausscheidungen mit dem Orientierungszusammenhang [4.10] auf. Bei höheren Temperaturen verschwinden die ε-Karbidteilchen auf Kosten von Zementitausscheidungen. Als Orientierungszusammenhang wurde bei diesen Versuchen ebenfalls der in der kompakten Probe gemessene gefunden [4.13]. Die Zementitteilchen wachsen ebenfalls bevorzugt parallel zur Scherrichtung des Martensitzwillings.

Um brauchbare Hellfeldaufnahmen zu erhalten und so das Wachstum der Ausscheidungsteilchen sowie den Übergang von ε-Karbid- zu Zementitausscheidungen zu untersuchen, wurde bei den folgenden Versuchen nach Auftreten einer deutlich erkennbaren Veränderung auf dem Endbildleuchtschirm des Mikroskopes der Heizstrom abgeschaltet und das Präparat bei erkalteter Heizpatrone mikroskopiert. Untersuchungen wurden hierzu im Temperaturbereich zwischen 170°C und 300°C durchgeführt. Die jeweils angegebenen Temperaturen wurden aus den Aufheizkurven entnommen und stellen die Temperatur im Augenblick des Ausschaltens des Heizstromes dar. Die Bilder 99, 100, 101, 102 und 103 zeigen eine für Temperaturen zwischen 170°C und 240°C typische Serie. Innerhalb von 11 Minuten war die Temperatur auf 193°C gestiegen. Auf dem dazugehörigen Bild 100 können ε-Karbidausscheidungen beobachtet werden. Bild 101 entspricht einer nochmaligen Aufheizung der beobachteten Stelle auf 204°C nach 14 Minuten. Die ε-Karbidteilchen sind deutlicher und ihre Anzahl geringer geworden. Nach weiteren 35 Minuten (211°C) beginnen sich die ε-Karbidteilchen aufzulösen. Von den Korngrenzen beginnend scheidet sich Zementit in Richtung der

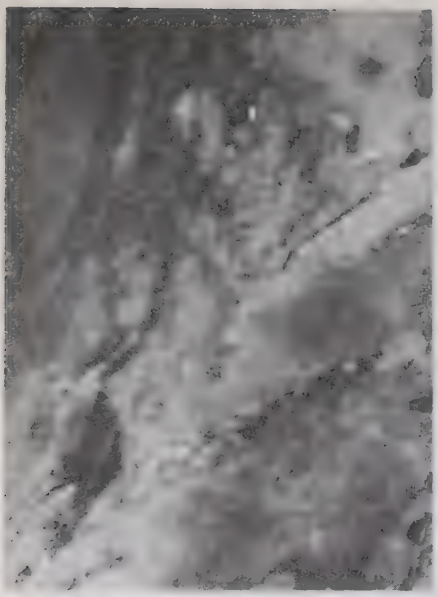

Bild 99: Anlaßserie in der dünnen Folie für Stahl Nr. 6
Ausgangsgefüge
V = 30000:1

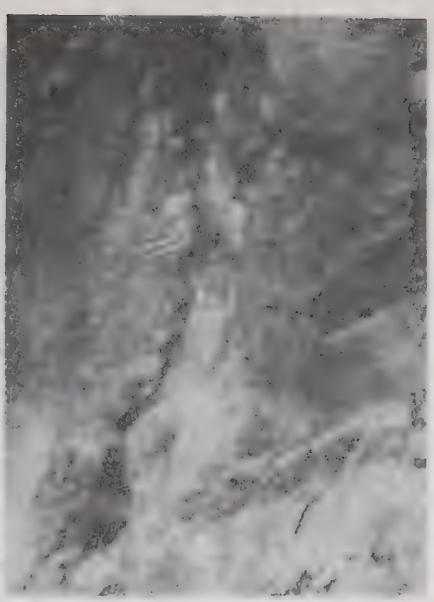

Bild 100: Gleiche Stelle wie auf Bild 99 nach 11 min/193°C
V = 30000:1

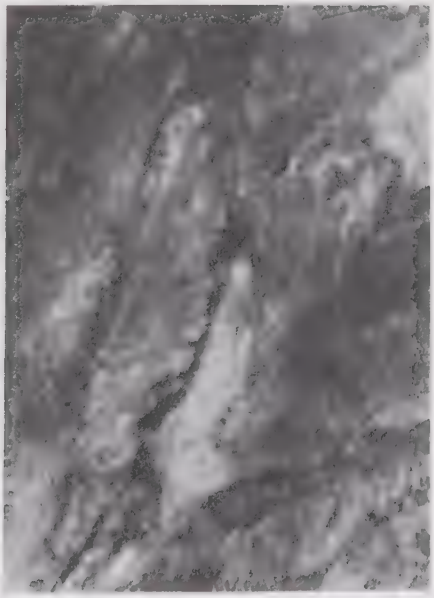

Bild 101: Gleiche Stelle wie auf Bild 99 nach weiteren 14 min/204°C
V = 30000:1

Bild 102: Gleiche Stelle wie auf Bild 99
nach weiteren 35 min/211°C
V = 30000:1

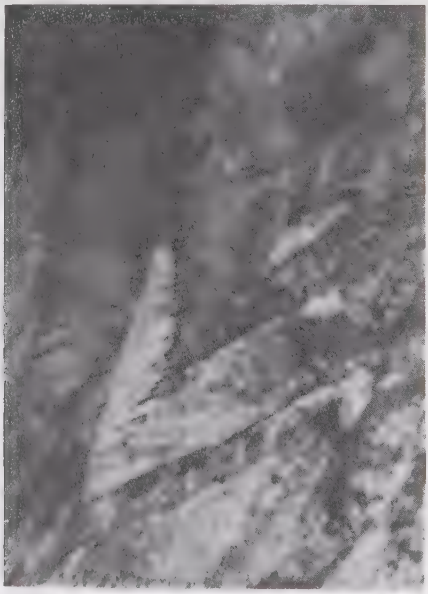

Bild 103: Gleiche Stelle wie auf Bild 99
nach weiteren 2h/219°C
V = 30000:1

Bild 104: Anlaßserie in der dünnen Folie für Stahl Nr. 6 Ausgangsgefüge V = 30000:1

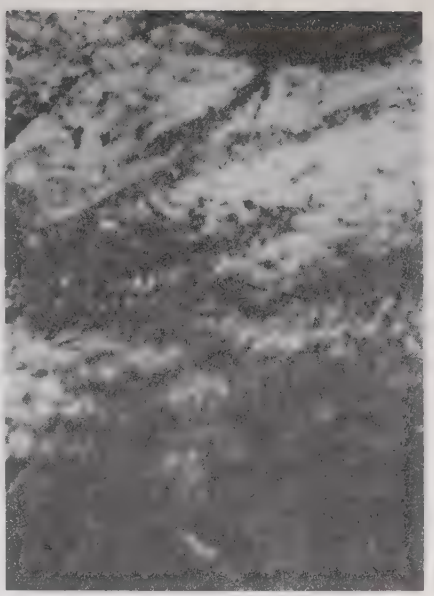

Bild 105: Gleiche Stelle wie auf Bild 104 nach 7 1/2 min/ 276°C V = 30000:1

Bild 106: Gleiche Stelle wie auf Bild 104 nach 12 1/2 min/286°C und 30 min/295°C V = 30000:1

Zwillingsebenenspur aus. Die Zementitausscheidungen werden nach nochmals 120 Minuten Heizzeit, was einer der gewählten Heizleistung entsprechenden Endtemperatur von 219°C entspricht, noch deutlicher sichtbar (Bild 103). Zudem treten sehr ausgeprägte Korngrenzen auf, was auf Ausscheidungen in ihnen hinweist. Auffällig ist bei dieser Serie die einheitliche Hauptwachstumsrichtung der ε-Karbidteilchen. Bild 107 zeigt eine Spuranalyse der ε-Karbidausscheidungen in der dünnen Folie in einer stereographischen Projektion des Grundgitters. Die gemessenen Pole streuen bis auf zwei Ausnahmen bis auf Abweichungen von ±10° um die $[\bar{1}01]_M$-Richtung und liegen auf einem Großkreis, der die $(101)_M$-Ebene darstellt. Bei ε-Karbidausscheidungen in der dünnen Folie tritt also im Gegensatz zum kompakten Material nur eine Hauptwachstumsrichtung auf.

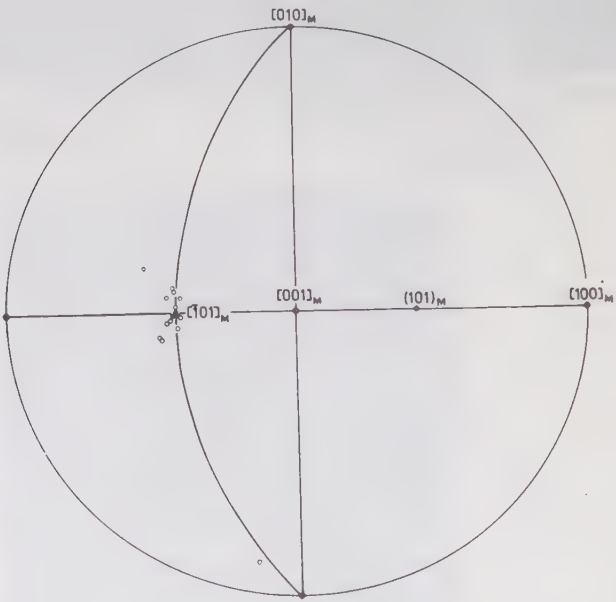

Bild 107: Gemessene Spurrichtungen der ε-Karbidausscheidungen (offene Kreise) in der dünnen Folie im Gitter der Grundmatrix (ausgefüllte Kreise)

Die in Bild 104 beobachteten Martensitkörner, die deutlich sichtbar viele Kristallfehler enthalten, wurden innerhalb von 7 1/2 Minuten auf 276°C

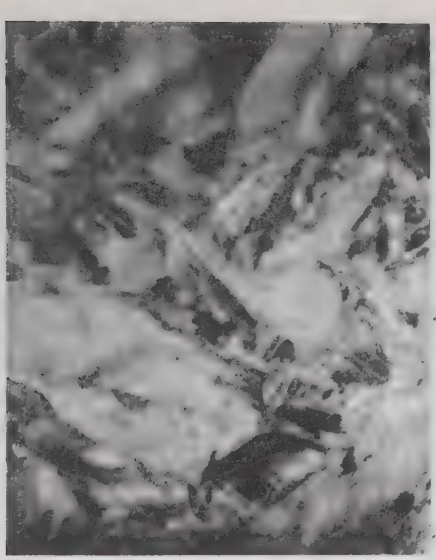

Bild 108: Anlaßserie in der dünnen Folie für Stahl Nr. 2
Ausgangsgefüge s. Bild 23
Anlaßbehandlung: 41 min bei einer Endtemperatur des Heizofens von 170°C
V = 14000:1

Bild 109: Gleiche Stelle wie in Bild 108 nach weiteren 109 min
V = 14000:1

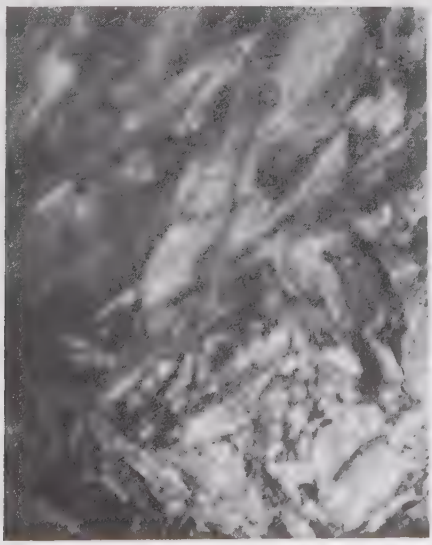

Bild 110: Gleiche Stelle wie in Bild 108 nach weiteren 8 1/2h V = 14000:1

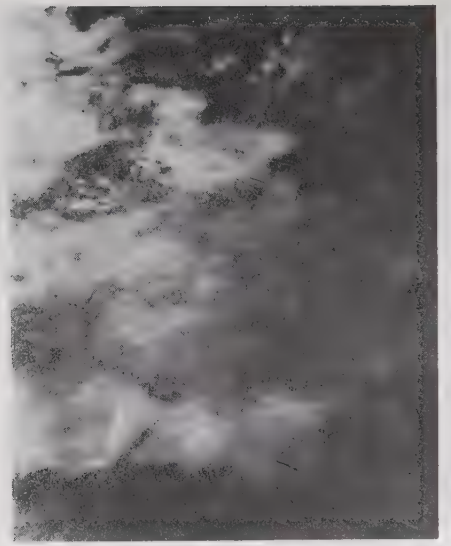

Bild 111: Anlaßserie eines Austenitkornes in der dünnen Folie für Stahl Nr. 6
Ausgangsgefüge
V = 30000:1

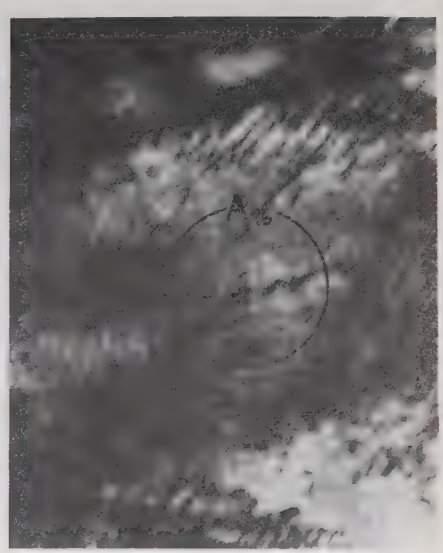

Bild 112: Gleiche Stelle wie auf Bild 111 nach 7 1/2 min/276°C V = 30000:1

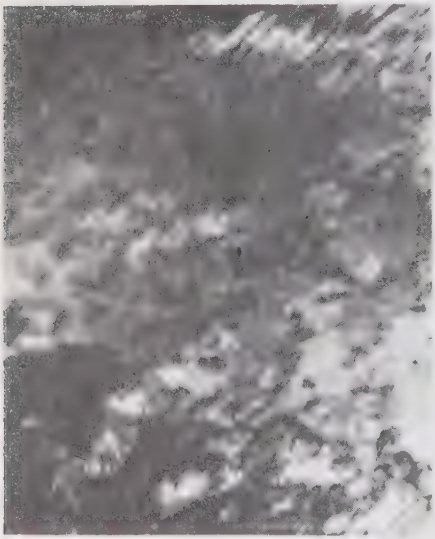

Bild 113: Gleiche Stelle wie auf Bild 111 nach 12 1/2 min/286°C
V = 30000:1

Bild 114: Gleiche Stelle wie auf Bild 111 nach 30 min/295°C
V = 30000:1

aufgeheizt (Bild 105). Es haben sich hierbei schon Zementitteilchen ausgeschieden, die nur in dem verzwillingten Bereich eine einheitliche Wachstumsrichtung zeigen. Diese Stelle wurde dann innerhalb von 12 1/2 Minuten auf 286°C aufgeheizt, doch konnten keine wesentlichen Veränderungen beobachtet werden. Deshalb wurde die Folie nochmals innerhalb von 30 Minuten auf 295°C aufgeheizt (Bild 106). Hierbei begannen sich die Zementitteilchen kugelig einzuformen. Das stellt eine weitere Stufe im Übergang zum thermodynamisch stabilen Gleichgewicht in dem untersuchten Gefüge dar. Für diese Serie ergab sich für die gewählte Heizleistung aus der Eichkurve eine Endtemperatur von 303°C.

Bei all diesen Versuchen konnte eine Untersuchung des Wachstums eines einzelnen Ausscheidungsteilchens nicht durchgeführt werden, weil auf Grund der ein Teilchen umgebenden diffusen Kontraste dessen Grenzen nicht sicher erkannt werden konnten. Zudem ändern sich die diffusen Kontraste im Verlauf einer Anlaßserie, weil die Verzerrung des Grundgitters zu verschiedenen Zeiten bei ein und derselben Anlaßtemperatur verschieden ist.

Die gleichen Beobachtungen konnten für die Stähle Nr. 2 und 3 gemacht werden, wobei eine Anlaßserie für Stahl Nr. 2 und eine Endtemperatur der Heizpatrone von 170°C zeigt, daß die einzelnen Anlaßstufen für jedes Korn zu verschiedenen Zeiten ablaufen (Bild 23, 108, 109 und 110).

An dem in Bild 111 gezeigten Austenitkorn (Stahl Nr. 6) wurde ein Anlaßversuch in der dünnen Folie durchgeführt. Die gewählte Heizleistung entsprach einer Ofenendtemperatur von 303°C. Das Austenitkorn wurde innerhalb von 7 1/2 Minuten auf 276°C aufgeheizt (Bild 112). Hiernach sind Ausscheidungsteilchen deutlich zu erkennen. Sie sind wie beim Martensit von diffusen Kontrasten umgeben. Auf dem Bereich A_{16} entsprechenden Beugungsdiagramm konnten keine Reflexe gefunden werden, die von Ausscheidungsteilchen herrühren. Diese Stelle wurde dann innerhalb von 12 1/2 Minuten auf 286°C aufgeheizt (Bild 113), wodurch gröbere Teilchen entstanden sind, die als Zementit identifiziert wurden. Die Grundmasse ist dabei in das kubisch raumzentrierte α-Eisen übergegangen. Die Folie wurde nun noch-

mals innerhalb von 30 Minuten auf 295°C aufgeheizt (Bild 114), wobei sich die Ausscheidungsteilchen vergröbern und ihre Zahl abnimmt. Hiermit gelang es die Restaustenitumwandlung direkt zu beobachten. Eine gründlichere Untersuchung der hierbei ablaufenden Vorgänge konnte wegen des seltenen Auftretens des Restaustenits in der dünnen Folie trotz einer sehr großen Versuchszahl nicht durchgeführt werden.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

4.41 Der gehärtete, nicht angelassene Wälzlagerstahl

Die auffälligste Eigenschaft von Stählen mit etwa 1% Kohlenstoff ist ihre große Härte (31) (32). Diese Härte läßt sich im wesentlichen durch die gefundenen Feinstrukturen des Martensits erklären. Viele beobachtete Martensitplatten (Bild 26) zeigen eine große Anzahl von Kristallbaufehlern (Versetzungen, Stapelfehler), wie sie in allen nicht idealen Kristallen auftreten. Das führt dazu, daß Metalle gewöhnlich schon bei geringen Beanspruchungen zu fließen beginnen. Bei kohlenstoffhaltigen Stählen wird die Bewegung dieser Kristallbaufehler durch die gelösten Kohlenstoffatome blockiert (33) und ein Fließen tritt erst bei hohen Beanspruchungen auf.

Auf den Feinbereichsbeugungsdiagrammen (Bild 38) konnte zudem eine starke Reflexaufspaltung beobachtet werden, die einem Kohlenstoffgehalt des Martensits im überhitzt gehärteten Stahl von ungefähr 1% entsprach. Zur Blockierung der Kristallbaufehler ist nur eine geringe Zahl von Kohlenstoffatomen erforderlich (34). Wenn sie einmal mit Kohlenstoff gesättigt sind, so werden weitere Kohlenstoffatome auf Zwischengitterplätzen in Lösung gehen und damit die beobachtete tetragonale Verzerrung der Martensitzelle bedingen.

Daneben wurden sehr viele Martensitplatten beobachtet, die aus vielen, sehr dünnen Kristallamellen zusammengesetzt sind, die abwechselnd zueinander zwillingsorientiert sind. Hauptsächlich handelt es sich dabei um Umwandlungszwillinge mit einer $(112)_M$ -Scherebene und einer

$[11\bar{1}]_M$-Scherrichtung, wie sie schon von mehreren Autoren beobachtet wurden (35) (36). Daneben konnten in dem überhitzt gehärteten Stahl einige Male zwei andere Umwandlungszwillinge mit einer $(123)_M$- bzw. $(110)_M$-Scherebene und einer $[\bar{1}\bar{1}1]_M$- bzw. $[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Scherrichtung beobachtet werden. Derartige Zwillinge wurden bis jetzt in vergleichbaren Stählen noch nicht beobachtet, doch werden als Scherebenen immer Kristallebenen mit einer dichten Packung zu erwarten sein. Das trifft sowohl für die $(123)_M$- als auch die $(110)_M$-Ebene zu. Analog zur theoretischen Behandlung der $(1\bar{1}2)_M\,[11\bar{1}]_M$-Zwillingsbildung ist auch ein inhomogener Teil der Martensitumwandlung mit einer $(123)_M$- und $(110)_M$-Scherebene möglich (33) (36). Die Verteilungskurve der Zwillingslamellendicken (Bild 52) deutet darauf hin, daß beim Austenit-Martensit-Umwandlungsvorgang abwechselnd ungefähr 100 Å dicke, zu einander zwillingsorientierte Lamellen entstehen, wie es auf Grund der halben Zwillingsscherung gefordert wird (s. S. 6). Für die Bildung der einzelnen Umwandlungszwillinge wird angenommen, daß die sehr häufig auftretenden $(112)_M\,[11\bar{1}]_M$-Zwillinge unterhalb des M_s-Punktes entstehen, während die beiden anderen bei höheren Temperaturen gebildet werden und deshalb selten auftreten. Diese feine Zwillingsstruktur einzelner Martensitplatten ist ein weiterer Grund für die große Härte des Martensits. Sie wird natürlich abhängen von dem relativen Anteil verzwillingter und nicht verzwillingter Martensitplatten.

Der Martensit ist deshalb als eine Gefügeart im Stahl bekannt, die sich nur schwer plastisch verformen läßt. Neben den Umwandlungszwillingen konnten in einigen Martensitkörnern einzelne grobe Zwillinge beobachtet werden (Bild 46). Für sie konnten ebenfalls die drei für die Umwandlungszwillinge gefundenen Orientierungszusammenhänge gemessen werden. Hier muß es sich um Verformungszwillinge handeln, die durch das Aneinanderstoßen verschiedener Martensitplatten erzeugt wurden (37).

Restaustenit konnte in der dünnen Folie bei den hier untersuchten Stählen sehr selten nachgewiesen werden. Doch konnte aus einigen

unvollständigen Beugungsdiagrammen geschlossen werden, daß die Austenit-Martensit-Umwandlung in einer kompakten Probe nach Maßgabe des Kurdjumov-Sachs-Zusammenhanges abläuft (6), der bei Messungen an einem Stahl mit 1,4% C gefunden wurde. Der Austenit ist in niedrig legierten Kohlenstoffstählen bei Raumtemperatur nicht stabil. Beim Abschrecken nimmt der Austenit Spannungen auf. Er wird verformt und diese Verformung ist mit einer Bewegung von Versetzungen begleitet. Es war also für den Restaustenit ein sehr inhomogenes Korn zu erwarten. Tatsächlich werden große Ansammlungen von Versetzungen beobachtet (Bild 53). Sämtliche beobachteten Austenitkörner zeigen eine heterogene innere Konstitution, was mit der Deutung des Auftretens von Restaustenit bei tiefen Temperaturen in Einklang steht (3). Die Anwesenheit des Restaustenits, also eines relativ weichen Gefügebestandteiles, erklärt die Abnahme der Härte bei Stählen mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,8%.

Die meisten Austenitkörner wandeln beim Dünnpolieren, d.h. wenn die Behinderung durch das umgebende Gefüge nicht mehr besteht, in Martensit um. Aus den theoretischen Überlegungen ist hierfür ein anderer Orientierungszusammenhang als für das kompakte Material zu fordern [4.8]. Er konnte bei den hier durchgeführten Untersuchungen bestätigt werden (Bild 57). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit Untersuchungen von PITSCH (35) (38), der den umgekehrten Weg ging und polykristalline Eisen-Stickstoff- und Eisen-Kohlenstoff-Filme von einer Dicke von einigen 100 Å durch Vakuumverdampfung von Eisen herstellte und diese anschließend der Austenit-Martensit-Umwandlung unterzog. Hierdurch konnte das in der Literatur erwähnte seltene Auftreten von Restaustenit in hoch gekohlten, niedrig legierten Stählen in elektronenmikroskopisch durchstrahlbaren Stahlfolien erklärt werden (39).

4.42 Ein Mechanismus zur Deutung der Kohlenstoffausscheidung aus dem Martensit beim Anlassen des kompakten Materials und der dünnen Folie

Bei niedrigen Anlaßtemperaturen wurden zunächst auf den Beugungsdiagrammen zwei diffuse Ringe beobachtet, die an nicht angelassenen Proben nicht auftraten. Auf den dazugehörigen Hellfeldaufnahmen zeigen die Martensitplatten eine auffällig große Anzahl von Kristallbaufehlern (Bild 65). Die beiden Ringe stimmen mit den beiden stärksten Kohlenstofflinien überein. Das deutet darauf hin, daß sich die diffundierenden Kohlenstoffatome an den Kristallbaufehlern abgeschieden haben, die hierfür genauso wie die Korngrenzen energetisch begünstigte Stellen bedeuten (40) (41). Parallel dazu geht das Verschwinden der Tetragonalität des Martensits, was bei den Anlaßversuchen der dünnen Folie durch das Verschwinden der Reflexaufspaltung auf den Feinbereichsbeugungsdiagrammen nachgewiesen werden konnte.

Nach längeren Zeiten oder bei höheren Temperaturen beginnen sich ε-Karbidteilchen auszuscheiden, wobei der Kohlenstoffgehalt der Grundmasse auf 0,25% zurückgeht (42). Diese Ausscheidungen sind kohärent mit der Grundmatrix und bedingen in ihrem ersten Stadium eine starke Verzerrung des Grundgitters (Bild 70 und 71). Derartige Verzerrungen wurden auch an anderen kohärenten Ausscheidungen beobachtet (43) und stimmen mit Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes überein, die auch ein anfängliches Ansteigen beim Anlassen zeigen (44) (45). Der beim weiteren Fortschreiten der ε-Karbidausscheidung (Bild 72 und 73) gemessene Orientierungszusammenhang wurde von mehreren Autoren gefunden (24) (46). Die gemessenen Wachstumsrichtungen streuen für die kompakte Probe sehr stark, was mit Messungen an Kohlenstoffstählen mit einem hohen Nickelgehalt übereinstimmt (46). Bei den Anlaßversuchen in der dünnen Folie liegen die Spurrichtungen in der $(101)_M$-Ebene (47) und zeigen eine bisher noch nicht beobachtete einheitliche $[\bar{1}01]_M$-Hauptwachstumsrichtung. Bemerkenswert ist, daß in verschiedenen Körnern verschieden günsti-

ge Bedingungen zum Anlaufen der Anlaßvorgänge bestehen; d. h. verschiedene Körner bei ein und derselben Temperatur zu verschiedenen Zeiten umwandeln (Bild 108 und 109). Das bedeutet, daß bei Anwendung von Dilatometermessungen oder Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes summarisch das Verhalten der Körner verschiedenen Ausscheidungsgrades gemessen wird.

Wie beim weiteren Fortschreiten des Anlaßvorganges bei Messungen an der dünnen Folie (Bild 101 und 102) zu beobachten war, scheiden sich auf Kosten des ε-Karbid-Martensitgefüges Zementitteilchen aus. Der hierfür gemessene Orientierungszusammenhang [4.13] und die Hauptwachstumsrichtung in Richtung der Zwillingsebene stimmt mit den aus der Literatur bekannten Beobachtungen überein (26) (46). Die auch hier in der Anfangsstufe zu erwartende Verzerrung der Grundmatrix (27) konnte auf den Beugungsdiagrammen nicht beobachtet werden. Die Hellfeldaufnahmen (Bild 84 und 85) zeigen jedoch eine Verzerrung des Grundgitters an. Die Zementitteilchen beginnen sich bei höheren Temperaturen oder längeren Anlaßzeiten kugelig einzuformen (Bild 105 und 106) (20).

5 ZUSAMMENFASSUNG

Wälzlagerstähle stellen eine besondere Gruppe der Werkzeugstähle dar. Wegen der geforderten Dauer-, Wechselfestigkeits- und Verschleißeigenschaften werden vorwiegend besonders rein erschmolzene Chromstähle mit 0,4 bis 1,65% Cr und etwa 1% C verwendet. Sie werden gewöhnlich bei Temperaturen zwischen 780 und 900°C in Wasser, Öl oder im Warmbad gehärtet und anschließend bei Temperaturen zwischen 100 und 300°C angelassen. Der Mangangehalt beträgt im allgemeinen 0,25 bis 0,40%, der Siliziumgehalt 0,15 bis 0,35%. Das Gefüge niedrig legierter, gehärteter, nicht angelassener Werkzeugstähle besteht aus nicht aufgelösten kugeligen Karbiden (Zementit), Martensit und unterschiedlichen Anteilen von Restaustenit.

In dieser Arbeit sollten die submikroskopischen Strukturen der einzelnen Gefügebestandteile des Wälzlagerstahles 100Cr6 im gehärteten Zustand sowie die Gefügeveränderungen beim Anlassen untersucht werden. Zum Anlassen wurden sowohl kompakte Proben als auch elektronenmikroskopisch durchstrahlbare Stahlfolien benutzt. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Siemens Elmiskop I durchgeführt.

Zur Herstellung von Dünnschliffen von Stahlproben wurde die Methode des elektrolytischen Polierens benutzt. Zur Untersuchung von Anlaßvorgängen in der dünnen Folie innerhalb des Elektronenmikroskopes war es nötig, ein und dieselbe Stelle über längere Zeiten zu beobachten. Zur teilweisen Vermeidung der Objektverschmutzung durch die im Gasraum vorhandenen Kohlenwasserstoffe, die an den vom Elektronenstrahl getroffenen Objektstellen zersetzt und festgenagelt werden, wurde in das Vakuumsystem des Elektronenmikroskopes zwischen Öldiffusionspumpe und Rezipient eine Kühlfalle für flüssigen Stickstoff eingebaut. Hierdurch konnte das Arbeitsvakuum auf einem Wert kleiner als 10^{-5} Torr verbessert werden. Als Elektronenquelle erwies sich anstelle der üblichen Haarnadelkathoden eine lanzettförmige Spitzenkathode der Firma Siemens zur glühelektrischen Elektronenerzeugung wesentlich besser geeignet, weil bei gleicher Bestrahlungsapertur mit einer größeren Strahlstromdichte gearbeitet werden kann. Für die Anlaßversuche an der dünnen Folie wurde eine Objektheizeinrichtung der Firma Siemens

benutzt, die es gestattet Objekttemperaturen zwischen 50 und 1000°C einzustellen. Mit Hilfe eines Mikrothermoelementes wurde die Heizpatrone für den Temperaturbereich zwischen 50 und 410°C geeicht.

Die für das Elektronenmikroskop angegebenen Normvergrößerungen können nur als Richtwerte angesehen werden. Zudem besitzen die hier benutzten Objektpatronen andere Abmessungen als die den Normvergrößerungen zugeordnete Patrone, was eine wesentliche Änderung des Vergrößerungsmaßstabes bewirkt. Es wurden deshalb die drei benötigten Vergrößerungen mit Hilfe eines Abdruckes von einem optisch vermessenen Kreuzgitter (2160 Striche/mm) der Firma Bausch & Lomb geeicht. Auf Grund der Abbildungseigenschaften der elektromagnetischen Linsen ändert sich die Vergrößerung von der Bildmitte ausgehend zum Rand hin. Es wurden die aus diesen Verzerrungskurven bestimmten Mittelwerte als die Vergrößerung der Aufnahme angesehen. Bei Reproduziermessungen ergaben sich maximale Abweichungen von ± 2% von den angegebenen Werten. Der Drehwinkel beim Übergang von der Abbildung zur Feinbereichsbeugung wurde mit Hilfe des Kreuzgitterabdruckes zu 28° im Gegenuhrzeigersinn gemessen. Als Aufnahmematerial erwies sich die orthochromatische Feinkornplatte, Perutz-Silbereosin, als am besten geeignet.

Bei den Untersuchungen wurden folgende Ergebnisse gefunden:

1. Viele Martensitkörner des gehärteten, nicht angelassenen Wälzlagerstahles zeigen stark ausgebildete Kristallbaufehler. Die auf den elektronenmikroskopischen Durchstrahlungsaufnahmen auftretenden Strukturen wurden mit Hilfe der dynamischen Theorie der Elektronenstreuung erklärt. Auf den Feinbereichsbeugungsaufnahmen wurde oft eine Aufspaltung einzelner Reflexe beobachtet, die durch die zu erwartende tetragonale Verzerrung des Martensits bei einem 1%-igen Kohlenstoffstahl gedeutet wird.

   Innerhalb einzelner Martensitkörner konnten oft feine Umwandlungszwillinge mit einer häufigsten Lamellendicke von etwa 100 Å beobachtet werden. Sie konnten in der überwiegenden Mehrzahl als $(112)_M [11\bar{1}]_M$-

Zwillinge identifiziert werden. Selten traten daneben $(123)_M\,[\bar{1}\bar{1}1]_M$- und $(110)_M\,[1\bar{1}\bar{1}]_M$-Zwillinge auf, die zwar nach theoretischen Überlegungen möglich sind, aber bisher experimentell noch nicht nachgewiesen werden konnten. In einzelnen verzwillingten Bereichen wurden aufeinander senkrecht stehende Zwillingslamellen beobachtet. Ihnen kann kein gemeinsames durchgehendes Kristallgitter zugeordnet werden. Neben den feinlamellaren Umwandlungszwillingen konnten in einigen Martensitplatten auch einzelne grobe Zwillinge beobachtet werden, die auf eine plastische Verformung des Martensits zurückgeführt und deshalb Verformungszwillinge genannt werden. Bei ihnen konnten ebenfalls die drei für die Umwandlungszwillinge gemessenen Orientierungszusammenhänge gefunden werden.

Restaustenit konnte in der dünnen Folie sehr selten nachgewiesen werden. Doch konnte aus einigen unvollständigen Beugungsdiagrammen geschlossen werden, daß die Austenit-Martensit-Umwandlung in einer kompakten Probe der hier untersuchten Stähle nach Maßgabe des Kurdjumov-Sachs-Zusammenhanges abläuft. Die wenigen beobachteten Austenitkörner zeigen ein stark gestörtes Gitter (Versetzungen), wie es wegen der Instabilität des Restaustenits bei niedrig legierten, hoch gekohlten Stählen bei Raumtemperatur zu erwarten war. Das Verschwinden der meisten Austenitkörner während des Dünnpolierens konnte auf eine Martensitumwandlung in der dünnen Folie zurückgeführt werden. Hierbei konnte ein Orientierungszusammenhang gemessen werden, der sich bei der theoretischen Behandlung der Austenit-Martensit-Umwandlung ohne Behinderung durch das umgebende kompakte Material ergab.

2. Die Anlaßversuche an der kompakten Probe wurden bei verschiedenen Temperaturen unterhalb $220^{\circ}C$ durchgeführt. Dabei wurden wegen des seltenen Auftretens des Austenits in der dünnen Folie nur Messungen am Martensit vorgenommen.

Zunächst konnten zwei diffuse Ringe auf den Feinbereichsbeugungsaufnahmen beobachtet werden, die den Netzebenenabständen von $d_1=2,03_5$ Å und $d_2=1,16_5$ Å entsprachen und bei nicht angelassenen Martensitkörnern nicht gefunden wurden. Es wird nun angenommen, daß das auf eine Ab-

scheidung der diffundierenden Kohlenstoffatome an energetisch begünstigten Stellen (Kristallbaufehler, Korngrenzen) zurückzuführen ist.

Beim weiteren Anlassen scheiden sich ε-Karbidteilchen (Fe_2C) aus (erste Anlaßstufe), die anfangs eine starke Verzerrung des Grundgitters bedingen. Folgender Zusammenhang mit der Grundmatrix wurde gemessen:

$$(101)_M \parallel (101)_\varepsilon$$
$$(011)_M \parallel (001)_\varepsilon$$

Er stimmt mit Messungen anderer Autoren überein. Die Hauptwachstumsrichtungen der ε-Karbidteilchen zeigen eine starke Streuung, doch wachsen viele in der $(101)_M$-Ebene, die nach dem Orientierungszusammenhang eine Kohärenzebene mit dem Grundgitter darstellt. Innerhalb dieser Ebene darf die $[\bar{1}01]_M$-Richtung als Hauptwachstumsrichtung gelten. Die gefundene unterschiedliche Verzwillingung der Martensitnadeln beeinflußt nicht die kristallographischen Eigenschaften des ε-Karbids.

Bei längeren Anlaßzeiten oder höheren Anlaßtemperaturen scheidet sich auf Kosten des Martensit-ε-Karbid-Gefüges der ersten Anlaßstufe Zementit (Fe_3C) aus (dritte Anlaßstufe). Die Zementitteilchen haben als Hauptwachstumsrichtung die Richtung der Zwillingsebenenspur. Sie verzerren ebenfalls wegen des nicht vollkommenen Übereinstimmens in den Kohärenzebenen das Grundgitter. Es konnte folgender Orientierungszusammenhang mit der Grundmatrix gemessen werden, der mit Beobachtungen anderer Autoren übereinstimmt:

$$(\bar{2}11)_\alpha \parallel (001)_Z$$
$$[0\bar{1}1]_\alpha \parallel [100]_Z$$
$$[\bar{1}11]_\alpha \parallel [010]_Z$$

Wie Aufnahmen zeigen, die ε-Karbid- und Zementitteilchen innerhalb eines Kornes nachweisen, scheinen sich die ε-Karbidteilchen aufzulösen. Das Zementitteilchen wächst dann unabhängig davon meist von den Korngrenzen ausgehend.

3. Die Anlaßversuche an der dünnen Folie wurden bei Temperaturen zwi-

schen 120 und 350°C durchgeführt. Eine Temperaturerhöhung in der Folie auf Grund der Elektronenbestrahlung wurde vernachlässigt.

Hier konnten ebenfalls zunächst die oben angegebenen diffusen Ringe beobachtet werden. Danach zeigten sich ε-Karbidausscheidungen mit dem vom kompakten Material her bekannten Orientierungszusammenhang. Das Wachstum der ε-Karbidteilchen findet dagegen ausschließlich in der $(101)_M$-Ebene statt. Bis auf zwei Ausnahmen konnte hierbei jeweils die $[\bar{1}01]_M$-Richtung als Hauptwachstumsrichtung gefunden werden. Das wird auf die in der dünnen Folie nicht auftretende Behinderung der Ausscheidungsteilchen zurückgeführt.

Analog zum kompakten Material scheidet sich auch hier bei höheren Temperaturen oder längeren Anlaßzeiten Zementit aus. Für ihn konnten keine Abweichungen von den im kompakten Material gefundenen Verhältnissen festgestellt werden. Es konnte gezeigt werden, daß sich die ε-Karbidteilchen auflösen und dann von den Korngrenzen ausgehend Zementitteilchen entstehen. Diese formen sich bei höheren Temperaturen oder längeren Anlaßzeiten kugelig ein.

Zudem gelang es bei diesen Untersuchungen die Restaustenitumwandlung direkt zu beobachten. Eine gründlichere Untersuchung der hierbei ablaufenden Vorgänge konnte wegen des seltenen Auftretens des Restaustenits in der dünnen Folie trotz einer sehr großen Versuchszahl nicht durchgeführt werden.

Auf Übersichtsaufnahmen konnte bei sämtlichen Anlaßumwandlungen beobachtet werden, daß verschiedene Körner bei ein und derselben Temperatur zu verschiedenen Zeiten umwandeln, d.h. daß in verschiedenen Körnern unterschiedlich günstige Bedingungen für das Anlaufen der Anlaßvorgänge bestehen.

- . - . - . -

Herrn Prof. Dr. -Ing. habil., Dr. -Ing. E. h. H. Diergarten möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und die wohlwollende Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlichst Dank sagen.

Den Herren Dr. rer. nat. G. Lucas und Dr. rer. nat. H. Nützel danke ich für wertvolle Diskussionen und Herrn Prof. Dr. G. Briegleb für sein stetes Interesse.

Herrn Dr. rer. nat. W. Pitsch, Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf, danke ich sehr für die Einführung in die Präparationstechnik.

Den SKF Kugellagerfabriken GmbH Schweinfurt danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit und die Zurverfügungstellung der Proben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich sehr für die großzügige Förderung dieser Arbeit durch die Gewährung von Sachbeihilfen.

- . - . - . -

6 LITERATURVERZEICHNIS

(1) Diergarten H., Werkstoff-Handbuch Stahl und Eisen Q 81, Verlag Stahleisen mbH. Düsseldorf, 1953

(2) Diergarten H., Gefüge-Richtreihen im Dienste der Werkstoffprüfung in der stahlverarbeitenden Industrie. 4. Auflage, VDI-Verlag Düsseldorf, 1960

(3) Harbraken L., J.-L. de Brouwer, De Ferri Metallographia, Bd. I, Presses Academiques Europeennes S. C. Bruxelles, 1966, S. 174, 197-198

(4) Bowles J. S., J. K. Mackenzie, Acta Met. 2, 1954, S. 129-147, 224-234

(5) Pitsch W., Arch. f. Eisenhüttenwes. 30, 1959, S. 503-512

(6) Kurdjumov G., G. Sachs, Z. f. Physik 64, 1930, S. 325-343

(7) Heidenreich R. D., J. appl. Phys. 20, 1949, S. 993-1010

(8) Thomas G., Transmission Electron Microscopy of Metals, J. Wiley & Sons, New York-London, 1962, S. 65-72

(9) Lenz F., Z. Naturf. 9a, 1954, S. 185-204

(10) Lucas G., L. Weigel, Materialprüf. 6, 1964, S. 149-156

(11) Pitsch W., Persönliche Mitteilung

(12) Bollmann W., Proc. Stockholm Conf. Electron Microscopy, Almqyist & Wiksell Stockholm, 1957, S. 316-320

(13) Heimendahl M. v., G. Wassermann, Z. Metallkde. 53, 1964, S. 275-283

(14) Ennos E., Brit. J. appl. Phys. 4, 1953, S. 101-106

(15) Leisegang S., Proc. Internat. Conf. Electron Microscopy London, 1954, S. 184-188

(16) Oster C. F. jr., D. C. Skillmann, Fifth Internat. Congr. Electron Microscopy, Philadelphia USA, 1962, EE-3

(17) Diergarten H., G. Lucas u. K. H. Möhler, Erdöl und Kohle. Erdgas. Petrochemie 18, 1965, S. 893-899

(18) Leisegang S., Handbuch der Physik Bd. 33, Springer-Verlag Berlin, 1956, S. 398-545

(19) Lucas G., H. Nützel, Siemens Z. 35, 1961, S. 445-451

(20) Schrader A., A. Rose, De Ferri Metallographia Bd. II, Verlag Stahleisen mbH. Düsseldorf, S. 364, 329, 68

(21) Honda K., Z. Nishiyama, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. Bd. 21, 1932, S. 299-331

(22) Kurdjumov G., L. Lyssak, J. Iron Steel Inst. 156, 1947, S. 29-36

(23) Roberts C. S., B. L. Averbach u. M. Cohen, Trans. ASM 45, 1953, S. 576-599

(24) Jack K. H., J. Iron Steel Inst. 169, 1951, S. 26-36

(25) Diergarten H., G. Lucas u. L. Weigel, Veröffentlichung demnächst

(26) Pitsch W., A. Schrader, Arch. f. Eisenhüttenwes. 29, 1958, S. 485-488

(27) Andrews K. W., Acta Met. 11, 1963, S. 939-946

(28) Isaichev I. V., Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki 17, 1947, S. 835-838

(29) Bagaryatskii Yu. A., Dok. Akad. Nauk. SSSR 73, 1950, S. 1161-1164

(30) Stojanowa I. G., E. M. Belawzewa, 4. Internat. Kongr. f. Elektronenmikroskopie Berlin 1958, Springer-Verlag Berlin, 1960, Bd. I, S. 100-103

(31) Engel N., Untersuchungen über die Stahlhärtung, Danmarks Naturvidenskabelige Samfund, Kopenhagen, 1931

(32) Diergarten H., Metal Progress, 1933, S. 27-30, 62

(33) Cottrell A. H., Dislocation and Plastic Flow in Crystals, Oxford University Press, 1956, S. 134-136, 3-4

(34) Kelly P. M., Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience Publishers, New York-London, 1963, S. 917-945

(35) Pitsch W., J. Inst. Metals 87, 1958/59, S. 444-448

(36) Kelly P. M., J. Nutting, Proc. Roy. Soc. (A) 259, 1960, S. 45-58

(37) Pitsch W., Arch. f. Eisenhüttenwes. 35, 1964, S. 667-675

(38) Pitsch W., Phil. Mag. 4, 1959, S. 577-584

(39) Baker A. J., P. M. Kelly u. J. Nutting, Electron Microscopy and Strength of Crystals, Interscience Publishers, New York-London, 1963, S. 899-913

(40) Lement B. S., M. Cohen, Acta Met. 4, 1956, S. 469-476

(41) Phillips V. A., Acta Met. 11, 1963, S. 1139-1150

(42) Krisement O., Arch. f. Eisenhüttenwes. 29, 1958, S. 723-729

(43) Hornbogen E., G. Lütjering u. M. Roth, Arch. f. Eisenhüttenwes. 37, 1966, S. 523-532

(44) Wilson F. G., W. S. Owen, J. Iron Steel Inst. 203, 1965, S. 590-596

(45) Jellinghaus W., Arch. f. Eisenhüttenwes. 27, 1956, S. 433-448

(46) Wells M. G. H., Acta Met. 12, 1964, S. 389-399

(47) Turkalo A. M., Trans. ASM 54, 1961, S. 344-354

- . - . - . -

LEBENSLAUF

Karl Heinz Möhler, geboren am 19. Mai 1938 in Würzburg als Sohn des Schuhmachermeisters Ludwig Möhler und seiner Ehefrau Barbara geb. Kaspar.

Besuch der Volksschule in Würzburg von 1944 bis 1948, anschließend des Siebold-Realgymnasiums in Würzburg. Reifeprüfung 1957 an dieser Schule.

Studium der Physik seit Winter-Semester 1957/58 in Würzburg, Vorexamen am 6. Juli 1960 und Diplomphysiker-Hauptexamen am 23. Januar 1964 in Würzburg. Diplomarbeit "Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Bildung von Feststoffteilchen in der Grenzfläche Werkstoff-Schmierstoff bei Rollreibung" unter Anleitung von Herrn Professor Dr. -Ing. habil. H. Diergarten am Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg. Anschließend bis September 1966 Anfertigung der vorliegenden Dissertation.

- . - . - . -

OFFSETDRUCK GUGEL
87 Würzburg, Burkarderstr. 9

OFFSETDRUCK GUGEL
87 Würzburg, Burkarderstr. 9